

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HEBER OSWALDO ABREU CASTILLO

EFEITO DA ADIÇÃO DE (MICRO E NANO) PARTÍCULAS DE CARBETO DE
TUNGSTÊNIO NA SÍNTESE, OXIDAÇÃO E ESTABILIDADE EM ALTA
TEMPERATURA DE REVESTIMENTOS NiAl

CURITIBA
2019

HEBER OSWALDO ABREU CASTILLO

EFEITO DA ADIÇÃO DE (MICRO E NANO) PARTÍCULAS DE CARBETO DE
TUNGSTÊNIO NA SÍNTESE, OXIDAÇÃO E ESTABILIDADE EM ALTA
TEMPERATURA DE REVESTIMENTOS NiAl

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Giovana Menegotto

CURITIBA
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

C352e

Castillo , Heber Oswaldo Abreu

Efeito da adição de (micro e nano) partículas de carbeto de tungstênio na síntese, oxidação e estabilidade em alta temperatura de revestimentos NiAl [recurso eletrônico] /Heber Oswaldo Abreu Castillo. – Curitiba, 2019.

Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2019.

Orientadora: Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira. Coorientadora: Giovana Menegotto.

1. Compostos intermetálicos. 2. Nanopartículas. 3. Oxidação. 4. Soldagem a arco com plasma. I. Universidade Federal do Paraná. II. Oliveira, Ana Sofia Clímaco Monteiro de. III. Menegotto, Giovana. VI. Título.

CDD: 671.734

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **HEBER OSWALDO ABREU CASTILLO** intitulada: **Efeito da adição de (micro e nano) partículas de carbeto de tungstênio na síntese, oxidação e estabilidade em alta temperatura de revestimentos NiAl**, sob orientação da Profa. Dra. ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA, que após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 06 de Agosto de 2019.

ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA
Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

FRANCISCO CARLOS SERBENA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e Jesus Cristo que Sempre estão me acompanhando e abençoando em cada passo que dou.

À Universidade Federal do Paraná por me abrir as portas e apoiar em tudo para conseguir desenvolver o projeto de pesquisa.

À Organização dos Estados Americanos (OEA) pelo programa de bolsas de pós-graduação no Brasil. À CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo apoio financeiro durante o tempo de realização dos estudos e da pesquisa.

À professora Dra. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira quem sem dúvida quem fez um ótimo trabalho me orientando. Obrigado pela paciência infinita para me ensinar e transmitir ideias para serem aplicadas no trabalho, artigos e no laboratório. O conhecimento técnico, além qualidade humana e capacidade para entender e antecipar às pessoas, mesmo sem falarem, são admiráveis. Bênçãos para você por tudo o apoio. Também quero agradecer a minha co-orientadora Dra. Giovana Menegotto pelo apoio neste caminho.

Aos professores da banca da qualificação e defesa Francisco Serbena (UEPG) e Cláudia Marino (UFPR) por seus valiosos aportes para melhorar e materialização do trabalho.

Aos meus pais, Yovani Abreu e Esther Castillo de Abreu que sempre, dia após dia, ficavam torcendo, orando, e vigiando que tudo estivesse bem e que estava dando certo. Este sucesso na minha vida é o resultado de muitos sacrifícios feitos por vocês. OBRIGADO!. Também um agradecimento especial ao meu irmão Gabriel porque tem sido um grande suporte anímico para me expressar e compartilhar idéias, especialmente quando se está tão longe de casa.

Também quero fazer um agradecimento especial a STEPHANIE CHIQUINQUIRÁ, de quem eu tenho recebido um ENORME apoio incondicional, no profissional, pessoal, na pesquisa e até na logística. A metade deste projeto te pertence.

Aos meus amigos da UFPR Beatriz, Edson, Bruno, Fernando José, Eloísa, Mário, Igor, Leonardo, e Felipe que sempre mostraram a melhor disposição para ajudar nos assuntos da pesquisa. Também aos meus queridos amigos Plinio Foesch, e Helton Real pelo apoio neste caminho.

RESUMO

Dependendo das condições de operação, pode ser necessária a proteção de equipamentos com revestimentos apresente resistência ao desgaste e à oxidação. O intermetálicos NiAl têm sido amplamente utilizados como revestimento para proteger componentes aeronáuticos, marítimos e de geração de energia, principalmente devido à boa estabilidade em alta temperatura, resistência à oxidação e baixa densidade que oferece. Este comportamento está associado à estrutura ordenada do NiAl e à capacidade de formar prontamente uma película protetora contínua e aderente de alumina. Por outro lado, o Carbeto de Tungstênio (WC) é considerado um dos materiais cerâmicos mais eficientes quando combinado com alguma matriz metálica devido à combinação de propriedades como alto módulo elástico, alto ponto de fusão, alta densidade, alta dureza e excelente resistência à corrosão e desgaste. Nesta pesquisa, os revestimentos intermetálicos NiAl in-situ foram processados por Plasma por Arco Transferido (PTA), reforçado com carbetos de tungstênio. Em particular, é investigado o efeito de carbetos nano e micro-dimensionados na síntese de aluminetos de níquel. Os pós de Ni, Al e micro WC-Co ou nano WC foram tratados, misturados e processados. Os revestimentos sem adição de partículas e com micropartículas desenvolveram as fases β -NiAl e γ -NiFe conforme o esperado. Por outro lado, os revestimentos processados com nanopartículas de WC exibiram diferenças significativas nas fases (desenvolvimento de fases ricas em Ni), microestrutura e microdureza. É mostrado que o tamanho das partículas de reforço e os métodos de processamento têm uma enorme influência na síntese dos intermetálicos PTA. Estes resultados podem ajudar a entender os diferentes mecanismos através dos quais micro e nanopartículas agem ao interagir com pós elementares, a fim de formar revestimentos intermetálicos.

Palavras-chave: Intermetálicos. Nanopartículas. Plasma por Arco Transferido. NiAl. Carbeto de Tungstênio

ABSTRACT

Operating conditions determine the need for protective coatings exhibiting wear and oxidation resistance. NiAl intermetallic coatings have been extensively used to protect aeronautical, marine and power generation components, mainly because of the good stability in high temperature, resistance to oxidation, and low density that they offer. This behavior is associated with the ordered structure of the NiAl and the ability to readily form a continuous and adherent protective film of alumina. On the other hand, Tungsten Carbide (WC) is considered one of the most efficient ceramic materials when it is combined with some metal matrix due to the combination of properties such as high elastic modulus, high melting point, high density, high hardness and excellent resistance to corrosion and wear. In this research, in-situ NiAl intermetallic coatings were processed by Plasma Transferred Arc (PTA), reinforced with WC. In particular, it is investigated the effect of nano and micro-sized carbides on the synthesis of nickel aluminides. Ni, Al and carbides (WC-Co micro and WC nano-size) powders were treated, mixed and processed. The coatings processed without reinforcing particles and with microparticles developed β -NiAl and γ -NiFe phases as expected. Otherwise, the coatings processed with WC nanoparticles exhibited significant differences in phases (developing Ni rich phases), microstructure and micro hardness. It is shown that the size of the reinforcing particles and the processing parameters have an enormous influence on the synthesis and high temperature behavior of the intermetallics processed through PTA. These results could help to understand the different mechanism through which micro and nanoparticles act when interacting with elementary powders to form intermetallic coatings.

Keywords: Intermetallics. Nanoparticles. Plasma Transferred Arc. NiAl. Tungsten Carbide

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Estrutura cristalina B2 (cP2) do NiAl. b) Célula unitária do NiAl indicando as direções cristalográficas $a<100>$, $a<110>$, $a<111>$	22
Figura 2 - Diagrama de fases dos Aluminetos de Níquel	23
Figura 3 - a) Concentração de vacâncias vs Teor de Fe; b) Dureza vs teor de Fe no composto intermetálico NiAl.	25
Figura 4 - Porção da tabela periódica que mostra os três tipos de equilíbrio de fases da liga NiAl-X.....	26
Figura 5 - Tocha do PTA	30
Figura 6. Dureza dos revestimentos em função da corrente de deposição para dois substratos diferentes: AISI 304 e AISI 1020.....	32
Figura 7 - Microdureza Vickers dos revestimentos da Colmonoy 6 por PTA, depositados sobre AISI 304 e AISI 1020, para as correntes de 130A , 170A e velocidade de 5cm/min.....	33
Figura 8 - Microdureza e taxa de desgaste dos revestimentos a base de superligas de Co sobre substratos AISI 1020, AISI 304 e AISI 410.	34
Figura 9 - Penetração e área fundida dos revestimentos depositados por Almeida et al. (2011).	35
Figura 10. Deposição de ligas com (a) pequeno intervalo de solidificação e (b) ligas que apresentam grande intervalo de solidificação.	36
Figura 11 - Energia Livre (G) por unidade de volume em função da temperatura (T) para as fases sólida e líquida.	37
Figura 12 - Representação da interface Solido-Líquido mostrando a variação da concentração do soluto e da temperatura liquidus e do gradiente de temperatura em função da distância desde a interface.	38
Figura 13 - Tipos de microestruturas de acordo com o grau de super-resfriamento constitucional: a) planar, b) celular, c) celular dendrítico, d) colunar dendrítico, e) dendrítico equiaxial.	39
Figura 14 - Imagem de MEV (ampliação 1,5kx) dos pós utilizados na deposição dos revestimentos: a) grão de Níquel; b) grão de Alumínio; c) micropartículas de WC-Co e d) WC (NPs).	44
Figura 15 - Difratoograma dos pós usados como reforço: a) micropartículas de WC-Co; b) Nanopartículas de WC.....	45

Figura 16 - Processo de impregnação das Nanopartículas de WC nos grãos de Ni: a) máquina de ultrassom; b) agitador magnético.....	48
Figura 17 - Equipamento de deposição por Plasma Arco Transferido (PTA) Modelo Starweld 300 PTA Welding System: a) Equipamento completo com painel de controle e o depósito de pós; b) detalhe da tocha.....	49
Figura 18 - Deposição por PTA sobre chapa de aço inox. AISI 304.	49
Figura 19 - Representação de seção transversal dos revestimentos depositados por PTA.	51
Figura 20 - Amostra para realização de ensaios por DRX.	52
Figura 21 - Representação da seção transversal de um cordão depositado por PTA	53
Figura 22 - Amostra da seção transversal de revestimento e substrato, embutida, lixada e polida.	54
Figura 23. Representação da seção transversal dos revestimentos e dos ensaios de microdureza instrumentada com penetrador Vickers.	55
Figura 24 - Unidade de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).....	56
Figura 25. Equipamento STA 449 F3 da NETZSCH usado para ensaios de TGA/DTA	57
Figura 26 - Grãos de pó de Níquel com e sem WC (NPs):	58
Figura 27 - Revestimentos depositados por PTA, sobre substratos de aço inox. AISI 304, com correntes de deposição de 100 A e 120 A e diferentes teores de reforço (WC).....	59
Figura 28 - Seção transversal dos cordões reforçados com micropartículas de WC-Co (0wt%, 0,5wt% e 1wt%) em função da corrente de deposição de 100 A e 120 A	60
Figura 29 - Seção transversal dos cordões reforçados com nanopartículas de WC (0wt%, 0,5wt% e 1wt%) em função da corrente de deposição de 100 A e 120 A	61
Figura 30 - Porcentagem de diluição versus porcentagem de adição de WC como reforço para as duas correntes de deposição: a) Nanopartículas de WC (100 A); b) Nanopartículas de WC (120 A); c) WC-Co (100 A); d) WC-Co (120 A).....	63
Figura 31 - Mudanças nas propriedades termofísicas com a adição de Al ₂ O ₃ (NPs) em uma matriz de Ni.....	65

Figura 32 - Análise de DRX dos revestimentos reforçados com WC-Co para as correntes de deposição 100 A e 120 A.	67
Figura 33 - Diagrama de Fase Ternário do sistema Al-Fe-Ni para a isoterma 750 °C	68
Figura 34 - Análise de DRX dos revestimentos reforçados com WC (NPs) para as correntes de deposição 100 A e 120 A.	69
Figura 35 - Composição química por EDS dos revestimentos depositados. a) Reforçado com NPs (100 A); b) Reforçado com NPs (120 A); c) Reforçado com Micropartículas de WC-Co (100 A); d) Reforçado com Micropartículas de WC-Co (120 A).	70
Figura 36 - Representação da deposição por PTA a partir de pós elementares de Ni, Al e WC (NPs).	73
Figura 37 - Imagens da microestrutura da seção transversal dos revestimentos sem reforços para as correntes de deposição de 100 A e 120 A (ampliação: 20x e 50x).	74
Figura 38 - Mapas de Composição química da microestrutura dos revestimentos sem reforço, para as correntes de deposição a) 100 A; b) 120 A.	75
Figura 39 - Microestrutura dos revestimentos sem e com reforço de WC-Co para correntes de deposição de 100 A e 120 A.	76
Figura 40 - Mapas de Composição química dos revestimentos reforçados com WC-Co.	77
Figura 41 - Perfil de microdureza dos revestimentos reforçados com micropartículas de WC-Co e sem reforço para as correntes de deposição 100 A e 120 A (como depositadas).	78
Figura 42 - Perfil de microdureza dos revestimentos reforçados com WC (NPs) para as correntes de deposição 100 A e 120 A (como depositadas).	81
Figura 43 - Microestrutura dos revestimentos com reforço de 0,5wt% e 1wt% de WC (NPs) para as correntes de deposição de 100 A e 120 A.	82
Figura 44 - Mapas de Composição química dos revestimentos reforçados com WC (NPs).	83
Figura 45 - Microestrutura dos revestimentos depositados com 100 A, na condição como depositados e após exposição em alta temperatura.	85
Figura 46 - Perfil de microdureza dos revestimentos depositados com 100 A, na condição como depositados e após exposição em alta temperatura.	86

Figura 47 - Microestrutura dos revestimentos depositados com 120 A, na condição como depositados e após exposição em alta temperatura.	87
Figura 48 - Perfil de microdureza dos revestimentos depositados com 120 A, na condição como depositados e após exposição em alta temperatura.	88
Figura 49 - Análise Termogravimétrica (TGA) dos revestimentos.	91
Figura 50 - Análise Térmica Diferencial (DTA) dos revestimentos.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de deposição da mistura de pós de Ni e Al.....	31
Tabela 2 - Composição química do aço AISI 304 usado no substrato (% em peso).	43
Tabela 3 - Composição química dos pós elementares usados no processamento de revestimentos.	44
Tabela 4 - Composição química das micropartículas e nanopartículas usadas como reforço dos revestimentos	45
Tabela 5 - Composição da mistura de Ni e Al como matriz dos revestimentos processados neste trabalho	46
Tabela 6 - Misturas de pós de Ni e Al usadas nos trabalhos do BRUNETTI (2012).	46
Tabela 7 - Composição das diferentes misturas de NiAl com micro e nanopartículas (wt%)	47
Tabela 8 - Parâmetros de deposição dos revestimentos com e sem reforço	50
Tabela 9 - Amostras depositadas com PTA.	50
Tabela 10 - Parâmetros usados para os ensaios de DRX das amostras.	52
Tabela 11 - Reagentes usados para o ataque químico metalográfico das amostras.	54
Tabela 12 - Dimensões e ângulo de molhamento da seção transversal dos cordões reforçados com micropartículas de WC-Co (100 A e 120 A).....	62
Tabela 13 - Dimensões e ângulo de molhamento (θ) da seção transversal dos cordões reforçados com Nanopartículas de WC (100 A e 120 A).....	62
Tabela 14 - Relação Ni/Al (at%) dos revestimentos reforçados com WC (NPs)	72
Tabela 15 - Composição química por EDS das diferentes regiões da microestrutura dos revestimentos (at%).....	75
Tabela 16 - EDS pontual (10 μ m) dos revestimentos reforçados com WC-Co (at%).	78
Tabela 17 - EDS pontual (10 μ m) de diferentes regiões dos revestimentos reforçados com Nanopartículas (at%).	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NPs	- Nanopartículas
EDS	- Espectroscopia de Energia Dispersiva
PTA	- <i>Plasma Transferred Arc</i> (Plasma Arco Transferido)
Ω	- Parâmetro de interação
wt%	- Porcentagem em peso
at%	- Porcentagem atômica
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MPs	- Micropartículas
WC	- Carbetto de Tungstênio
ZTA	- Zona Térmicamente Afetada (soldagem)

SUMARIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1.	MATERIAIS COMPÓSITOS	18
2.1.1.	Nano Compósitos	18
2.2.	COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	20
2.2.1.	Intermetálicos	20
2.3.	O INTERMETÁLICO NiAl	21
2.4.	ELEMENTOS DE LIGA COMO REFORÇO DO NiAl.....	24
2.4.1.	Compósitos Intermetálicos para alta temperatura.	24
2.4.2.	WC como reforço.....	26
2.4.3.	Nanocompósitos de matriz intermetálica NiAl.....	28
2.5.	DEPOSIÇÃO POR PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO	29
2.5.1.	O processo do PTA	29
2.5.2.	Microestrutura.....	36
3.	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	40
3.1.	JUSTIFICATIVA.....	40
3.2.	OBJETIVO GERAL.....	42
3.3.	OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	42
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1.	MATERIAIS	43
4.1.1.	O Substrato	43
4.1.2.	Pós utilizados.....	43
4.2.	PROCESSAMENTO	48
4.2.1.	Diluição.....	50
4.3.	CARACTERIZAÇÃO	52
4.3.1.	Difração de Raios-X.....	52
4.3.2.	Microscopia Óptica.....	53
4.3.3.	Microdureza.....	54
4.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1.	MISTURA DE PÓS E ASPECTO GERAL DOS CORDÕES.....	58

5.2.	SINTESE <i>IN-SITU</i> DURANTE O PROCESSAMENTO DOS REVESTIMENTOS.....	66
5.3.	MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS.....	73
5.4.	ENSAIOS EM ALTA TEMPERATURA.....	84
6.	CONCLUSÕES	93
7.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
	REFERÊNCIAS	95

1. INTRODUÇÃO

As operações em alta temperatura (acima de 500 °C) são de vital importância em muitos setores da indústria, tais como o processamento e a produção de materiais, geração de energia, e nas indústrias química e aeroespacial. O impacto da temperatura pode ser identificado pela oxidação, o que pode acelerar o desgaste superficial, e também nas alterações da microestrutura, pois os mecanismos de difusão ficam mais ativos com o aumento da temperatura. Para operações nessas condições, é necessário selecionar materiais que possam oferecer resistência à oxidação e estabilidade sem comprometer outras propriedades mecânicas.

Em algumas aplicações, a resistência mecânica do substrato pode ser suplementada pelo uso de revestimentos para assegurar o tempo de vida requerido do componente (MEETHAM e VAN DE VOORDE, 2000). Os revestimentos de Aluminetos têm sido usados extensivamente para proteger uma grande quantidade de componentes aeronáuticos, marítimos e turbinas a gás. A estrutura ordenada “B2” do intermetálico NiAl se mostra ideal para aplicações em altas temperaturas devido à combinação das propriedades físicas e mecânicas, incluindo baixa densidade, alto ponto de fusão e boa resistência à oxidação isotérmica, especialmente como revestimentos para superligas ou como camadas intermediárias de barreiras térmicas de componentes estruturais (YAN *et al.*, 2014).

Em muitos processos industriais é impossível eliminar completamente as perdas por fricção, entretanto podem ser minimizadas em grande medida selecionando os materiais apropriados, alterando as propriedades e recorrendo a tratamentos da superfície ou depositando revestimentos/nano-revestimentos (MOHAN, 2015). Recentemente, alguns pesquisadores descobriram que os compostos intermetálicos de NiAl possuem boas propriedades tribológicas, exibindo um grande potencial de aplicação em condições severas de desgaste, e que a adição de um reforço cerâmico pode melhorar ainda mais essas propriedades. As partículas cerâmicas de carbeto de tungstênio (WC) são indicadas devido a sua alta dureza, estabilidade em alta temperatura e excelente resistência ao desgaste (YUAN *et al.*, 2016).

A deposição de revestimentos por meio de soldagem de ligas resistentes ao desgaste é uma prática comum em aplicações de engenharia (MEETHAM; VAN DE

VOORDE, 2000). O Plasma por Arco Transferido (PTA) é um método de deposição de revestimentos que permite realizar a união metalúrgica (soldagem) entre o revestimento e o substrato, a partir de pós elementares, e que consequentemente envolve a mistura com os elementos do substrato. Este método tem sido aplicado com sucesso para melhorar a resistência ao desgaste, corrosão e oxidação de superfícies (DEUIS *et. al.*, 1998).

Trabalhos anteriores mostraram que é possível desenvolver revestimentos de aluminetos, pela síntese dos compostos *in-situ*, isto é, durante a deposição (por PTA) de misturas de pós elementares de Ni e de Al com composição pré-definida (BRUNETTI, 2012; ALMEIDA *et al.* 2010). Este trabalho propõe avançar nesta pesquisa, tendo como diferencial o desenvolvimento de revestimentos com matriz NiAl, reforçados por micropartículas (MPs) e nanopartículas (NPs) de Carbetto de Tungstênio, depositados através processo de PTA. O intuito do trabalho é processar revestimentos com adição de WC-Co/WC em pequenas quantidades (0,5wt% e 1wt%) para serem comparados com revestimentos sem partículas. Através da caracterização dos revestimentos, serão analisados os possíveis comportamentos diferenciados que demonstrarão o impacto da adição de micropartículas de WC-Co e nanopartículas de WC na síntese e comportamento em alta temperatura.

Dados referentes a revestimentos a base de Ni com adições de nanopartículas mostram que é possível obter melhorias na resistência à oxidação, ao desgaste e reduzir as perdas por fricção de maneira ainda mais eficiente do que com a adição de micropartículas. Isto acontece devido à elevada energia superficial que possuem as nanopartículas, o que muda significativamente a forma como interagem com a matriz. A possibilidade de controle da microestrutura de revestimentos de NiAl pela adição de partículas de reforço a mistura de pós elementares, poderá oferecer novas estratégias para a melhoria da compatibilidade entre revestimento e substrato quando exposto em alta temperatura. O refino de estrutura de revestimentos de NiAl contribuir uma maior “*compliance*” ou melhor acompanhamento a expansão térmica do substrato quando nestas condições. Pode ainda permitir o processamento de materiais com um perfil de microestrutura, e em consequência com gradiente de propriedades, de particular relevância quando se processam materiais por multicamadas por manufatura aditiva.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais diferentes, produzindo propriedades únicas, diferentes daquelas de seus componentes isolados (ZARBIN, 2007). Muitos materiais compósitos consistem basicamente em uma fase matriz e uma fase particulada ou reforço que fica dispersa na matriz. O propósito fundamental para seu processamento é melhorar uma ou mais propriedades da matriz diante diversas condições de operação. Nos materiais metálicos as partículas de reforço aumentam a resistência e dureza, enquanto a fase matriz protege a superfície das partículas de reforço e as mantém no lugar adequado de forma que as cargas possam ser distribuídas mais efetivamente através delas. As propriedades dos compósitos dependem basicamente de três aspectos fundamentais: as dimensões e geometria da fase de reforço, assim como da interface formada (MEETHAM; VAN DE VOORDE, 2000).

Os compósitos podem ser encontrados na natureza, em materiais como madeira e os ossos, que têm sido utilizados pelo homem desde a pré-história. Em tempos recentes, com a chegada da “Era Espacial”, foi necessário realizar reengenharia dos materiais disponíveis para produzir compósitos de diferentes tipos e para diversas aplicações, entre as quais se destacam as operações em alta temperatura. Nessas condições, o foco dos pesquisadores não tem sido aumentar a resistência à alta temperatura, mas pelo contrário, melhorar as propriedades dos materiais que já possuem resistência a alta temperatura (MEETHAM; VAN DE VOORDE, 2000).

2.1.1. Nano Compósitos

O tamanho e forma das partículas de reforço têm uma importância muito grande nas propriedades (YOKOYAMA *et al*, 2008). Existe um tamanho crítico das partículas abaixo do qual as diferentes propriedades (ópticas, mecânicas, magnéticas, elétricas, etc) do material se tornam diferenciadas. Cada propriedade possui também um tamanho crítico, sendo que um mesmo material poderia ter dois ou mais propriedades que se tornam diferenciadas com tamanhos críticos diferentes. De fato,

um material é considerado nanomaterial quando suas dimensões estão na escala nanométrica, abaixo do tamanho crítico que altera de forma significativa alguma das propriedades (ZARBIN, 2007).

As nanopartículas são partículas muito finas com tamanhos na ordem dos nanômetros (nm), normalmente de 1 até 100 nm, que têm uma relação superfície-volume ou área específica de superfície muito alta em relação a partículas maiores. Em consequência, elas possuem uma elevada energia superficial, o que outorga propriedades únicas relacionadas com a reatividade, solubilidade, síntese entre outros. Este comportamento é atribuído ao fato de que os átomos e moléculas localizados na superfície tornam-se influentes na ordem nanométrica, por terem maior proporção em relação aos átomos no interior da partícula. Assim têm consequências que estão diretamente relacionadas com o incremento da energia superficial, como diminuição do ponto de fusão (em relação a partículas maiores do mesmo material), aumento da força de ligação atômica com o material com que esteja em contato, aumento da molhabilidade (diminuição notável do ângulo de contato entre partículas menores que 10 nm e superfícies), incremento da dureza de materiais cristalinos, etc. (YOKOYAMA *et al.*, 2008).

Os nanocompósitos de matriz metálica (NCMMs) são usados com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas como a fluência, e resistência em alta temperatura, até níveis superiores que os compósitos de matriz metálica (CMMs), isto é, devido a mudança nas propriedades estruturais, térmicas, químicas e mecânicas na medida em que o tamanho das partículas diminui. Em alguns sistemas as nanopartículas podem atuar como limitadoras do movimento de discordâncias ou podem ter impacto na microestrutura como refinadoras de grão. A dispersão de micropartículas cerâmicas a uma matriz metálica permite melhorar propriedades como a limite de escoamento, rigidez e a fluência; porém, o tamanho destas partículas e o espaçamento entre elas acabam por afetar a ductilidade. Com a dispersão de nanopartículas, as propriedades mecânicas podem ser melhoradas sem afetar a ductilidade. As nanopartículas permitem, portanto, desenvolver materiais com várias propriedades melhoradas ao mesmo tempo, por exemplo, dureza, módulo de elasticidade, limite de escoamento e desempenho em alta temperatura (HE, 2013)

A interface entre a matriz metálica e as partículas de reforço nos CMMs determina a distribuição de cargas durante a deformação, o que afeta diretamente o

modulo de elasticidade. Portanto é fundamental melhorar a molhabilidade entre o material fundido da matriz e as partículas, para garantir e maximizar uma forte ligação entre estas duas fases. Os fatores que contribuem para aumentar a molhabilidade são o aumento da energia superficial das partículas de reforço, a diminuição da energia interfacial sólido-líquido, e a diminuição da tensão superficial do metal líquido (HE, 2013).

Porém a fabricação de nanocompósitos é muito mais complexa devido à alta energia superficial das nanopartículas que faz necessária a implementação de técnicas que evitem a aglomeração (o qual afeta negativamente os CMMs) e assim garantir uma boa distribuição. Entretanto, este processo de dispersão de nanopartículas pode incrementar os custos de fabricação dos nanocompósitos (YOKOYAMA *et al.*, 2008).

2.2. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

2.2.1. Intermetálicos

Os compostos Intermetálicos são metais que formam uma classe ampla de materiais, cujas estruturas cristalinas são distintas daquelas dos seus metais constituintes, possuindo super-reticulados com ordenamento a longa distância. Nesse grupo, também são inclusas as fases intermetálicas e as ligas ordenadas. Em contraste com as ligas de solução sólida, os intermetálicos formam compostos estequiométricos (por exemplo, NiAl, Ni₃Al, TiAl, FeAl) e sua ligação é tipicamente uma combinação das ligações metálicas, iônicas e/ou covalentes. A estabilidade microestrutural dos compostos intermetálicos (devido ao ordenamento dos super-reticulados, que diminui a mobilidade de discordâncias e os processos de difusão) os tornam atrativos para uso em aplicações estruturais em elevadas temperaturas, principalmente na indústria aeroespacial. No sistema Níquel-Alumínio, os compostos intermetálicos Ni₃Al e NiAl (Aluminetos de Níquel) são os que possuem maior aplicabilidade na indústria (MEETHAM; VAN DE VOORDE, 2000).

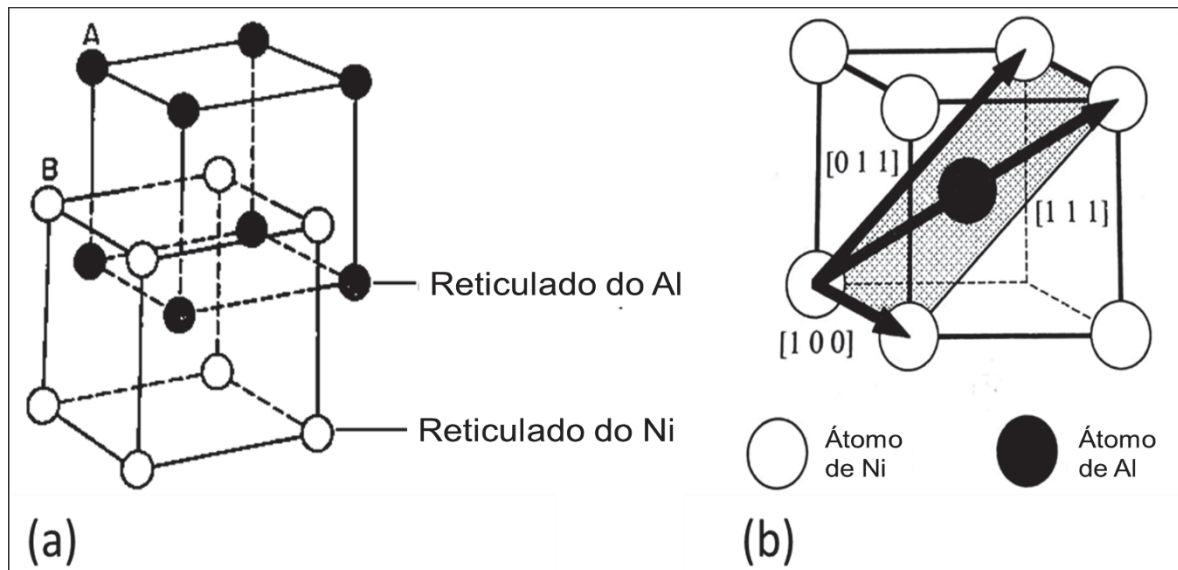
2.3. O INTERMETÁLICO NiAl

O Alumineto de Níquel NiAl é um composto intermetálico que tem sido amplamente estudado, especialmente pelo interesse da indústria aeroespacial devido às suas propriedades físicas, como alta temperatura de fusão (1638°C), baixa densidade (5,9 g.cm⁻³), boa resistência a diferentes ambientes e a fadiga, condutividade térmica superior às superligas (70-80 W/mK), módulo de elasticidade atraente e baixo custo das matérias primas. A baixa densidade ajuda a reduzir em 30% o peso dos discos e pás dos motores a turbina (MIRACLE e DAROLIA, 2000). Propriedades como a boa resistência à oxidação isotérmica faz o NiAl ideal para aplicações de proteção para superligas ou como revestimentos para barreira térmica (TBC). (YAN K. et al., 2014). Este intermetálico não somente tem o maior ponto de fusão de todas as composições do sistema Ni-Al, mas também é o mais estável, sendo essa estabilidade termodinâmica (evidente por ter entalpia de formação tão negativa, de -72 kJ/mol na composição estequiométrica), e sua grande solubilidade, os fatores que fazem com que o NiAl seja relativamente fácil de fabricar em uma ampla variedade de pós (NOEBE *et al.*, 2011).

A estrutura fortemente ordenada do Intermetálico NiAl tem sido estudada extensivamente nas recentes décadas como candidata para aplicações estruturais em alta temperatura, particularmente na indústria aeroespacial, onde a baixa densidade pode ser essencial para reduzir o peso, vibrações e fadiga mecânica nos componentes dos motores. O Intermetálico NiAl pode alcançar temperaturas de operação ainda maiores que das superligas que são usadas atualmente, o que permitiria a fabricação de motores mais eficientes (JOHNSON *et al.*, 1995).

O NiAl cristaliza em uma estrutura cristalina ordenada do tipo B2 (cP2) CsCl, que pode ser descrita como duas células primitivas cúbicas interpenetradas (ver Figura 1- a), onde os átomos de Al ocupam os vértices de um cubo e os átomos de Ni ocupam os vértices de outro cubo. Por meio de observações experimentais foi sugerida uma ligação covalente forte ao longo da direção cristalográfica <111> e uma repulsão iônica fraca ao longo da direção cristalográfica <100> (Figura 1-b). Isto significa que os átomos de Níquel e Alumínio apresentam uma interação atrativa muito forte (MIRACLE; DAROLIA, 2000).

Figura 1 - a) Estrutura cristalina B2 (cP2) do NiAl. b) Célula unitária do NiAl indicando as direções cristalográficas $a<100>$, $a<110>$, $a<111>$.



Fonte: Adaptado de Yamaguchi e Shirai (1996) e Miracle e Darolia (2000)

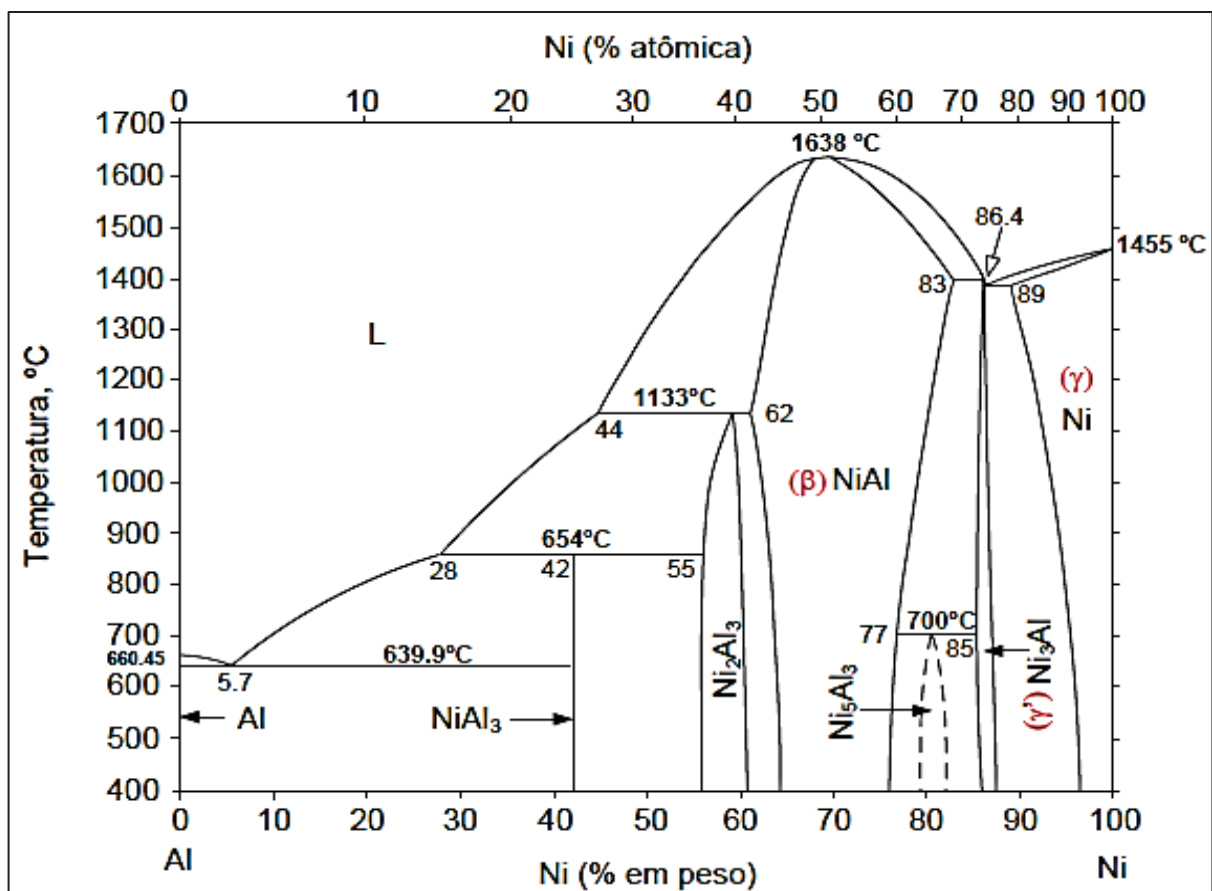
Isto ocorre, de acordo com a Abordagem Quasequímica de Soluções, porque a entalpia da mistura é negativa ($\Delta H_m < 0$ e $\Omega^1 < 0$), o que faz com que as ligações com átomos diferentes (pares do tipo A-B) sejam mais estáveis que as ligações com átomos iguais (pares do tipo A-A ou B-B). Dado que a entalpia da mistura é negativa, a solução sólida formada vai tender a ordem para maximizar o número de pares diferentes (pares Níquel-Alumínio) e minimizar a distância de separação entre os átomos. Sistemas onde há forte ligação atômica entre os átomos, existe a tendência à formação de fases intermetálicas, que possuem uma estrutura cristalina diferente das soluções baseadas em componentes puros e são altamente ordenadas (PORTER; EASTERLING, 1992).

Esta estrutura ordenada se conserva mesmo fora da composição estequiométrica, mas nesse caso, é mais fácil romper a ordem de longo alcance com o aumento da temperatura e, porém, a temperatura crítica é reduzida (PORTER; EASTERLING, 1992). Como resultado, a estrutura cristalina do NiAl é diferente à dos outros aluminetos de Níquel, sendo uma fase tão estável que a temperatura de fusão dela é maior que a máxima da linha de *liquidus* e de *solidus* resultantes no diagrama de fases (Figura 2) (SWALIN, 1961).

¹ Parâmetro de interação que relaciona as entalpias das ligações atômicas do tipo A-A, B-B e A-B. Se a ligação do tipo A-B for mais estável que ligações do tipo A-A ou B-B, o Parâmetro de Interação será negativo.

Este intermetálico se forma mesmo em composições não estequiométricas, ou seja, composições diferentes a 50at%Ni-Al, que vão desde 45 até quase 60 at%Ni. Nesses casos são criados compostos ricos em Al ou ricos em Ni respectivamente, e ainda continua sendo estável a fase β -NiAl (ver a área denominada (β) NiAl no diagrama de fases da Figura 2). Porém, dentro do campo de fase da estrutura ordenada (β -NiAl), as propriedades mecânicas são sensíveis aos desvios da composição estequiométrica (VEDULA *et al.*, 1984). As composições não estequiométricas são acomodadas com a criação de defeitos pontuais na rede cristalina: para compostos ricos em Al aparecem vacâncias constitucionais (sítios de Ni vacantes), enquanto para compostos ricos em Ni aparecem átomos anti-sítios (átomos de Ni ocupando lugares correspondentes a átomos de Al) (YAMAGUCHI e SHIRAI, 1996). Em ambientes de baixa temperatura, estes defeitos tendem a dar um efeito de endurecimento; porém, em ambientes de alta temperatura eles tendem a incrementar os processos de difusão (VEDULA, et al., 1984).

Figura 2 - Diagrama de fases dos Aluminetos de Níquel



Fonte: Nash, Singleton e Murray (1992)

2.4. ELEMENTOS DE LIGA COMO REFORÇO DO NiAl

A resistência mecânica de metais e materiais cerâmicos pode ser melhorada reduzindo o tamanho de grão até dimensões do nível nano, ou pela adição de elementos de liga. A principal motivação dos pesquisadores para estudar os compostos a base de NiAl é a de melhorar a tolerância ao dano (fragilidade) a temperatura ambiente e a resistência mecânica em alta temperatura (MIRACLE; MENDIRATTA, 2000).

2.4.1. Compósitos Intermetálicos para alta temperatura.

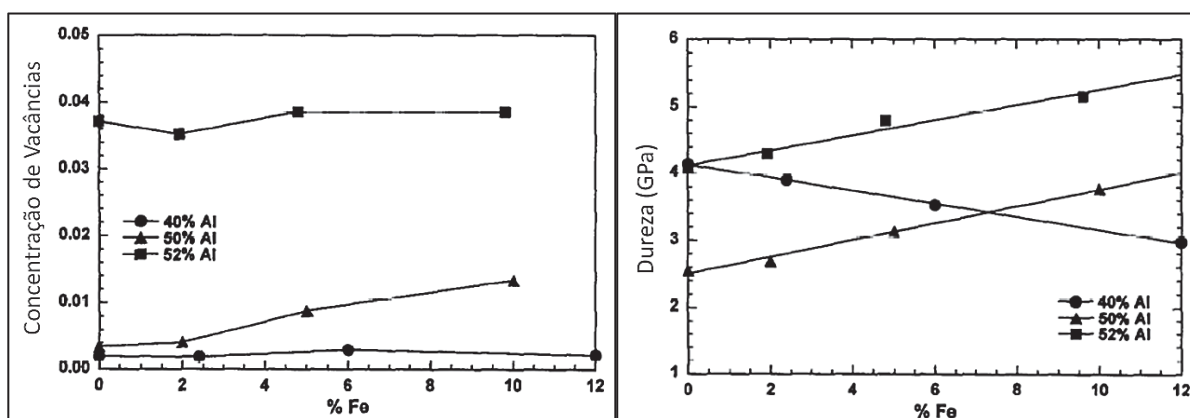
Em condições de alta temperatura, os compósitos com matriz de Titânio são limitados a temperaturas próximas de 600°C. Para temperaturas superiores é necessário desenvolver Compósitos de Matriz Intermetálica (CMI), usando aluminetos de Titânio como Ti_3Al e $TiAl$, os quais têm o potencial de operar a temperaturas significativamente maiores que o compósito de Matriz Intermetálica de Titânio. Para operação em temperaturas acima de 1000 °C outros intermetálicos devem ser considerados para formar a matriz do compósito, tais como NiAl, $NbAl_3$ ou $MoSi_2$. As propriedades do NiAl em alta temperatura podem ser melhoradas implementando vários mecanismos como aumento da resistência por Solução Sólida, endurecimento por precipitação (com partículas metálicas, intermetálicas ou cerâmicas), eliminação de contornos de grão pelo processamento de monocristais, e através da criação de compósitos (MIRACLE; DAROLIA, 2000). Os reforços descontínuos no NiAl incluem precipitados metálicos (incluindo ligas eutéticas), precipitados intermetálicos ordenados, partículas cerâmicas e finas fibras cerâmicas.

No caso de Solução Sólida, são usados elementos do Grupo IVB e VB como elementos ternários (Ti, Hf, Zr, V e Ta) e alguns elementos de solubilidade limitada a baixa temperatura, como Cr, Mo e Re; os quais têm efeitos significativos na melhora da resistência mecânica do NiAl. Quando estes elementos são adicionados além do limite de solubilidade, produzem diferentes compósitos intermetálicos ternários com precipitados coerentes ou semi-coerentes que podem contribuir significativamente no fortalecimento das ligas até níveis equivalentes às Superligas de Níquel (MIRACLE e DAROLIA, 2000).

Pike *et al.* (1997) estudou o endurecimento por solução sólida do NiAl por meio da adição de Fe através do processamento por fundição com arco (*Arc-melting*). O intermetálico foi processado com 03 diferentes composições: rico em Ni (40 at% Al), rico em Al (52 at% Al) e estequiométrico (50 at% Al). Usaram-se adições de 0, 2, 5 e 10 at% Fe para cada uma das composições. Os efeitos da solução sólida foram observados para ambas as composições fora da estequiometria: composições ricas em Al (vacâncias constitucionais) e composições ricas em Ni (anti-sítios).

As vacâncias têm um efeito endurecedor muito mais forte que os anti-sítios nos compostos com estrutura B2. No estudo, os autores demonstraram que o aumento na dureza do composto NiAl se relaciona com o aumento da concentração de defeitos pontuais. No composto estequiométrico e no composto rico em Al se observou aumento das vacâncias constitucionais com o incremento do teor Fe, tendo como resultado o aumento linear na dureza. Já o composto rico em Ni apresentou pouca concentração de vacâncias e teve sua dureza reduzida devido a que nestes compostos os átomos de Fe substituem os átomos de Ni no reticulado do Al, sendo que o Ni é quem tem a maior capacidade endurecedora nesse reticulado (Figura 3).

Figura 3 - a) Concentração de vacâncias vs Teor de Fe; b) Dureza vs teor de Fe no composto intermetálico NiAl.



Fonte: Adaptado de Pike *et al.* (1997)

Os melhores resultados no processo de reforço de ligas a base de NiAl para alta temperatura têm sido obtidos por meio do processo endurecimento por precipitação (MIRACLE; MENDIRATTA, 2000). De forma geral, pode-se afirmar que a solubilidade dos elementos de liga na matriz NiAl aumenta com a temperatura, o

qual não é vantajoso para condições em alta temperatura porque o precipitado poderia ser dissolvido na temperatura de serviço. Este comportamento sugere que devem ser usados apenas elementos de liga com solubilidade muito baixa para o desenvolvimento de ligas reforçadas por precipitação para operação em alta temperatura (COTTON *et al.*, 1993). A adição de elementos de liga com baixa solubilidade na matriz, em geral fornecem maior efeito de fortalecimento em alta temperatura do que aquelas com alta solubilidade (VEDULA *et al.*, 1984).

Na Figura 4 se observa o comportamento de diferentes adições ternárias na matriz NiAl. Os elementos do grupo VIII, Mn e Cu apresentam alta solubilidade; enquanto que os elementos dos grupos IIIB, IVB e VB têm solubilidade muito baixa, formando compostos intermetálicos ordenados ternários com Ni e Al. Por outro lado, os metais refratários do grupo VIB (Cr, Mo e W), Re e V apresentam solubilidade muito baixa e não formam fases ternárias intermetálicas, porém formam sistemas eutéticos pseudobinários com o NiAl estequiométrico, e por tanto, eles atuam como reforçadores do NiAl em alta temperatura (NOEBE *et al.*, 1996).

Figura 4 - Porção da tabela periódica que mostra os três tipos de equilíbrio de fases da liga NiAl-X.

IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	IB	II	III
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Al
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pt	Ga
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	In

Fonte: Adaptado de Cotton *et al.* (1993)

2.4.2. WC como reforço

Usualmente os revestimentos nos quais são adicionados óxidos como SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ ou partículas de carbetos como WC e SiC ou até diamantes, apresentam uma melhora na dureza, na resistência à corrosão e ao desgaste (BENEA *et al.*,

2015). O Carbetto de Tungstênio (WC) é considerado um dos materiais cerâmicos mais eficientes quando é combinado com alguma matriz metálica, devido à combinação de propriedades como alto módulo de elasticidade (550 GPa), alto ponto de fusão (2870°C), alta densidade (15.63 g/cm³), alta dureza e ótima resistência à corrosão e desgaste. Entre as partículas cerâmicas, o Carbetto de Tungstênio é o mais frequentemente usado devido à sua alta dureza e excelente resistência ao desgaste (YUAN *et al.*, 2018).

As nanopartículas WC atraíram atenção considerável na comunidade científica pela melhora nas propriedades tribô-mecânicas e químicas. A maior parte do WC produzido industrialmente é usada para a fabricação de metais duros, os quais são utilizados em ferramentas de corte, perfuração e escavação de túneis e peças com resistência ao desgaste. No entanto, o processo de síntese para a preparação de nano WC é de precursores puros, o que torna o produto dispendioso e o coloca em uma escala de aplicação restrita (SINGH; PANDEY, 2013).

A influência do WC na síntese e propriedades tribológicas foi documentada por Yuan *et al.* (2016). Os autores provaram que a adição de pequenas quantidades (< 10wt%) de WC (25-40 µm) como reforço de uma matriz NiAl, produzida *in-situ* pelo processo Reação por Explosão Térmica (*Thermal Explosion Reaction*), aumentou a dureza do compósito de forma progressiva com o aumento do teor de WC. As fases presentes foram apenas NiAl e WC. Para porcentagens maiores que 10wt%, a presença de WC comprometeu significativamente a síntese do NiAl, tendo como resultado a diminuição na microdureza devido principalmente à aparição da fase de menor tenacidade Ni₂Al₃. A presença da fase Ni₂Al₃ nas amostras com maior teor de WC é atribuída à redução da condutividade térmica do sistema, o qual leva a um tempo de combustão mais longo e aumenta a perda de calor durante a combustão.

He *et al.* (2014) depositou revestimentos NiAl reforçados com WC (36-44 µm) para aplicações em alta temperatura, por meio da deposição a laser. Através de ensaios tribológicos, os autores observaram que a adição de WC (20wt%) diminuiu o coeficiente de fricção em comparação com as amostras sem reforço, devido a que as partículas de WC atuaram como pivôs anti-fricção que reduziram a área de contato entre as superfícies. No mesmo trabalho, foi usado também WC (20wt%) em combinação com CeO₂ (2wt%) como reforço da matriz NiAl. A dureza aumentou em relação aos revestimentos NiAl sem fase de reforço.

2.4.3. Nanocompósitos de matriz intermetálica NiAl

Algumas pesquisas têm desenvolvido revestimentos nanocompósitos de matriz intermetálica NiAl, melhorando as propriedades tribológicas com a adição de nanopartículas. Movahedi (2013) processou revestimentos nanocompósitos NiAl sem reforço e NiAl-15wt%(Al₂O₃-13wt%TiO₂) pela técnica de Aspersão Térmica Hipersónica (HVOF), sobre aço-carbono (BS080A15), a fim de estudar seu comportamento ao desgaste. Em ambos os casos (com e sem nanopartículas), o composto intermetálico NiAl foi desenvolvido com sucesso. Este estudo demonstrou que a resistência ao desgaste do revestimento nanocompósito melhorou com a adição de nanopartículas de reforço de TiO₂ Al₂O₃-13% ($0,78 \pm 0,33 \times 10^{-15} \text{ m}^3 / \text{N}\cdot\text{m}$) em comparação com o revestimento intermetálico NiAl sem reforço ($4,11 \pm 1,98 \times 10^{-15} \text{ m}^3 / \text{Nm}$).

As melhorias na resistência ao desgaste foram atribuídas às mudanças na suscetibilidade à propagação de trincas pela adição de nanopartículas de reforço a base de Al₂O₃-13wt% TiO₂. A microdureza também foi melhorada com a adição de nanopartículas de Al₂O₃-13wt% TiO₂. Os valores medidos passaram de 5,51 GPa (sem reforço) para 8,35 GPa com as nanopartículas. Os altos valores de dureza obtidos para o revestimento nanocompósito são atribuídos ao efeito de fortalecimento Hall-Petch. Este mecanismo baseia-se no empilhamento de discordâncias impedindo o deslocamento nos limites dos grãos e nas nanopartículas de reforço.

A fim de melhorar as propriedades tribológicas do intermetálico NiAl para aplicações em rolamentos aeroespaciais, Ibrahim. et al. (2019) processaram NiAl sem reforço, NiAl-V₂O₅ (NiAl + 5wt%V₂O₅ nanofios, de 3-5 nm de espessura e 0,5-5 µm de largura) (NV) e NiAl- V₂O₅-grafeno (NiAl + 5wt% V₂O₅ + 1,5wt% de nanopartículas de grafeno) (NVG), através da Sinterização por Plasma sob ambiente de proteção com Ar. A microdureza do NiAl sem reforço foi de 4,82 (± 0,08) GPa. Esta microdureza aumentou para 5,08 (± 0,12) GPa com a adição de nanofios de V₂O₅ (NV). No entanto, este valor diminuiu para 3,87 (± 0,22) GPa com o nanocompósito NVG. Os autores atribuíram essa queda na microdureza à presença de fase mais macia do V₂O₅ na superfície de contato.

Os autores fizeram também testes tribológicos em alta temperatura usando quatro diferentes velocidades de deslizamento: 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 m/s, com uma carga aplicada de 12N e temperatura de teste de 200, 400, 600, 800 °C e temperatura ambiente (25 °C). O NVG exibiu uma diminuição do coeficiente de atrito com o aumento da velocidade de deslizamento, ao contrário do NiAl sem reforço, que teve seu coeficiente de atrito aumentado à medida que a velocidade de deslizamento aumentava. A presença de grafeno melhorou a resistência ao desgaste dos nano-compósitos NVG, devido às suas propriedades lubrificantes elevados. Os nano-compósitos NV revelaram características friccionais pobres devido à formação de fase erosiva de nano fios V_2O_5 a baixas temperaturas, o que levou a um aumento dramático no coeficiente de atrito.

2.5. DEPOSIÇÃO POR PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO

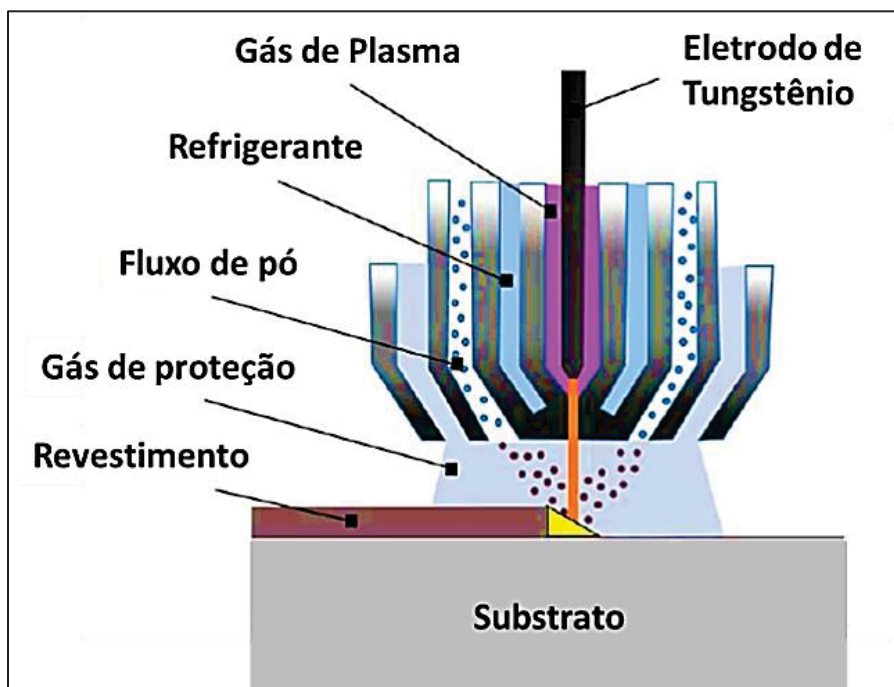
2.5.1. O processo do PTA

O processo Plasma Arco Transferido (PTA) como método de soldagem para processar revestimentos foi desenvolvido nos anos 1960, usando como princípios básicos de operação as técnicas *Oxyfuel Gas Welding* (OFW), *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW), *Manual Metal Arc Welding* (MMAW) e *Gas Metal Arc Welding* (GMAW), tendo o PTA a maior taxa de deposição e relativamente baixa diluição (DEUIS *et. al.*, 1998). Este processo oferece uma fonte de calor para a tecnologia de modificação de superfícies, pois apresenta baixo custo, alta eficiência, não precisa de tratamento superficial prévio e fácil operação, sendo uma ótima técnica para a fabricação de revestimentos delgados (de até 3 mm) (KATSICH; BADISCH, 2011). O PTA representa a única técnica de *Thermal Spray* que resulta na união metalúrgica (soldagem) entre o revestimento e o material do substrato, que tem sido aplicado com sucesso na fabricação de intermetálicos para altas temperaturas como o NiAl (ALMEIDA *et al*, 2011; GERMAN; IACocca, 1996).

No processamento por PTA, o arco de plasma é produzido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e o substrato (Figura 5). Este arco aquece o gás que passa através da tocha, o que provoca sua expansão e saída a alta velocidade pelo orifício inferior. Os pós elementares, com ou sem partículas de reforço, são alimentados e rapidamente aquecidos e fundidos. Posteriormente fazem contato

com a superfície fundida do substrato, formando o revestimento após solidificação (DEUIS *et. al.*, 1998). As altas temperaturas de operação do plasma fazem com que o processo de PTA seja ideal para depositar intermetálicos para altas temperaturas (GERMAN; IACocca, 1996); porém, também pode produzir distorções nas peças de trabalho (substrato) (MOLINA CLAROS, 2016).

Figura 5 - Tocha do PTA



Fonte: Molina Claros (2016).

A microestrutura dos revestimentos com esta técnica é influenciada por muitos parâmetros de trabalho; porém, de forma geral, os parâmetros que determinam a qualidade dos revestimentos depositados por PTA são a taxa de alimentação de pó, velocidade de deposição, fluxo de gases de deposição, a corrente de deposição e distância entre a tocha e o substrato (distância tocha-peça). A natureza das reações derivadas da síntese de compostos (exotérmicas ou endotérmicas), assim como os elementos presentes no substrato, irão influenciar a velocidade de solidificação e a taxa de resfriamento (vazamento de calor), tendo consequências diretas na diluição e na microestrutura. Na deposição de revestimentos intermetálicos NiAl por meio da mistura de pós elementares (80wt%Ni-Al) sobre aço AISI 304, Brunetti (2012) utilizou os parâmetros de processamento mostrados na Tabela 1. Estes parâmetros permitiram produzir com

sucesso o alumineto NiAl (Ni_{1,1}Al_{0,9}) em forma de revestimentos contínuos, sem defeitos superficiais nem porosidade.

Tabela 1 - Parâmetros de deposição da mistura de pós de Ni e Al

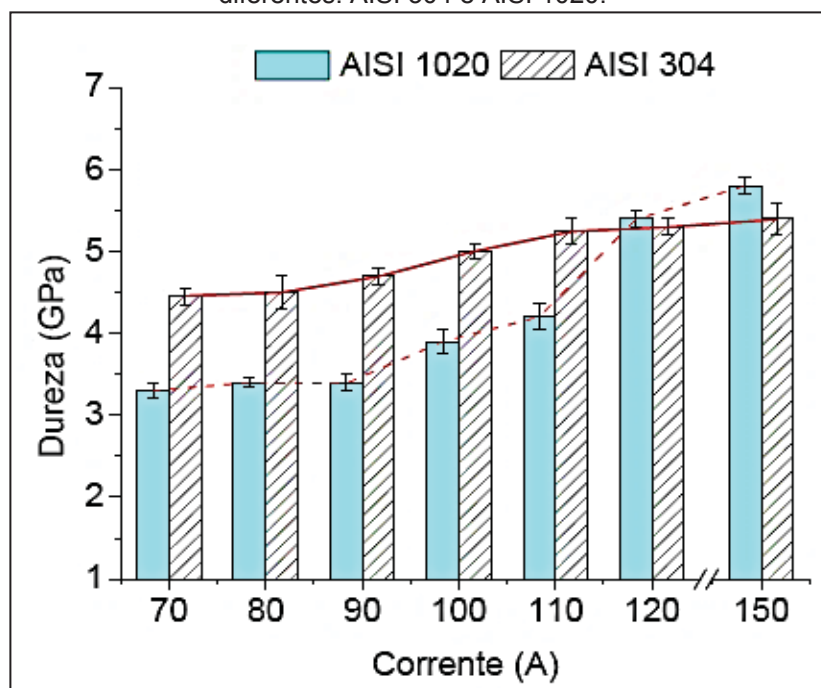
Fluxo do gás de plasma	2.0 l/min
Fluxo de gás de proteção	15.0 l/min
Fluxo de gás de arraste de pó	1.0 l/min
Taxa de alimentação do pó	6.0 g/min
Distancia tocha-peça	10 mm
Velocidade de deposição	100 mm/min

Fonte: Brunetti (2012)

Diversos estudos têm sido realizados para observar as propriedades de revestimentos à base de intermetálicos e superligas processadas por PTA. Compostos como o NiAl, Ni₃Al, (com reforços a base de SiC, Si₃Nd₄, ZrO₂, TiB₂) têm sido depositados sobre aços e superligas, atuando como barreiras térmicas em ambiente de alta temperatura. O PTA por ser um processo de união metalúrgica, os elementos do substrato são fundidos e misturados com o revestimento. Consequentemente o substrato selecionado para cada caso terá um papel fundamental nas características e propriedades do revestimento.

Brunetti (2012) processou revestimentos intermetálicos NiAl sem reforço, mediante a síntese *in-situ* por PTA, sobre substratos de aço AISI 304 e AISI 1020, com a finalidade de estudar a influência do tipo de substrato e dos parâmetros de processamento nas propriedades dos depósitos. Os revestimentos depositados apresentaram incremento na dureza conforme foi aumentado a corrente de deposição e consequentemente a diluição (maior interação com elementos do substrato) (Figura 6). A dureza média foi maior nos revestimentos depositados sobre AISI 304 para a maioria das correntes de deposição usadas. Este comportamento é atribuído a presença de Fe (no caso do AISI 1020) e de Fe + Cr (no caso do AISI 304) no reticulado do intermetálico NiAl, criando anti-sítios e vacâncias constitucionais, presentes em maior quantidade nos revestimentos depositados sobre AISI 304, e à possível presença de precipitados de α -Cr, que teriam efeito endurecedor.

Figura 6. Dureza dos revestimentos em função da corrente de deposição para dois substratos diferentes: AISI 304 e AISI 1020.



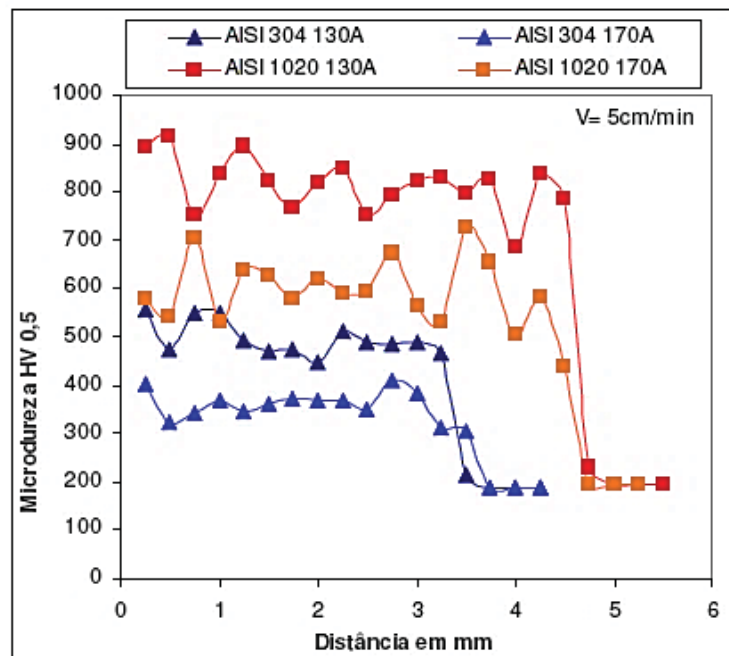
Fonte: Brunetti (2012)

Porém, uma maior interação com o substrato não sempre tem como resultado o aumento da dureza dos revestimentos. Almeida (2003) processou a liga comercial Hastelloy C (Ni-Cr-Mo-W) com diferentes teores de Al com o intuito de avaliar a eficiência da deposição por PTA para formar ligas *in-situ* sobre substrato AISI 1020. As adições de Al foram de 5, 12,4 e 23wt%, sendo esta última a que desenvolveu a fase intermetálica NiAl. A porcentagem de diluição dos revestimentos aumentou conforme foi incrementado o teor de Al. Consequentemente a microdureza do revestimento com 12,4wt%Al é maior que a do revestimento sem Al. Isto devido a duas possíveis causas: endurecimento por solução sólida com o Al; e ao refinamento da microestrutura ao se comparar a liga sem Al com a liga 12,4wt%Al. Já o revestimento com 23wt%Al apresentou os maiores valores de dureza (dureza média de 360 HV) associada à formação das fases intermetálicas β -NiAl e γ -FeNi).

Ramos (2008) processou revestimentos a base da liga de Ni, denominada comercialmente Colmonoy 6 por PTA sobre substratos de aço austenítico AISI 304 e aço carbono AISI 1020 usando correntes de deposição de 130 A e 170 A. Os

revestimentos depositados sobre aço AISI 304 mostraram maiores valores de diluição que os depositados sobre AISI 1020. Este comportamento é atribuído à menor condutividade térmica do aço AISI 304, que produz uma maior acumulação de calor e um resfriamento mais lento. Diferentemente a outros estudos, a deposição da liga Colmonoy 6 sofreu um decréscimo na dureza com o aumento da diluição, Figura 7, ou seja os revestimentos depositados sobre o substrato AISI 304. A mistura do revestimento com os elementos do substrato foi determinante no desenvolvimento de fases e no desempenho tribológico.

Figura 7 - Microdureza Vickers dos revestimentos da Colmonoy 6 por PTA, depositados sobre AISI 304 e AISI 1020, para as correntes de 130A , 170A e velocidade de 5cm/min

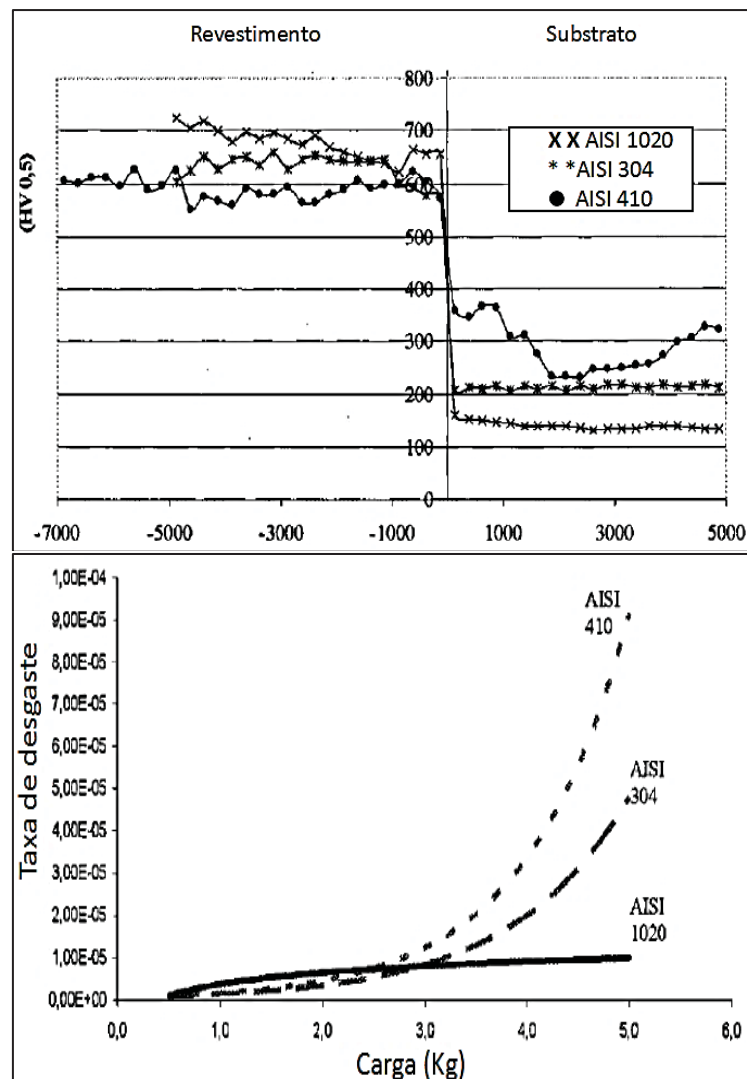


Fonte: Ramos (2008)

Os revestimentos depositados com maior corrente de deposição (170 A), para ambos substratos, apresentaram as maiores perdas de massa nos ensaios tribológicos, enquanto os depositados com 130 A mostraram a melhor resistência ao desgaste. De igual forma, os revestimentos depositados sobre o substrato AISI 1020 apresentaram melhor desempenho tribológico ao se comparar com os depositados sobre AISI 304, o que pode ser associado a presença de Fe como o “único” elemento de liga que impacta o alumineto. Devido a que receberam menos influência dos elementos do substrato, conservaram melhor as características da liga depositada.

Yaedu e D'Oliveira (2005) tiveram resultados similares ao depositar uma superliga de Cobalto por PTA, tendo a dureza e a resistência ao desgaste dos revestimentos reduzida com o aumento da diluição. Os revestimentos foram depositados sobre substratos de aço AISI 1020, AISI 304 e AISI 410. Os revestimentos depositados sobre AISI 1020 os que apresentaram maiores valores de dureza (675 HV) enquanto os revestimentos sobre o aço AISI 410 apresentaram os menores valores (592 HV). Este comportamento é atribuído a que o revestimento sobre AISI 1020 apresentou menores valores de diluição e maior quantidade de carbeto na microestrutura (Figura 8).

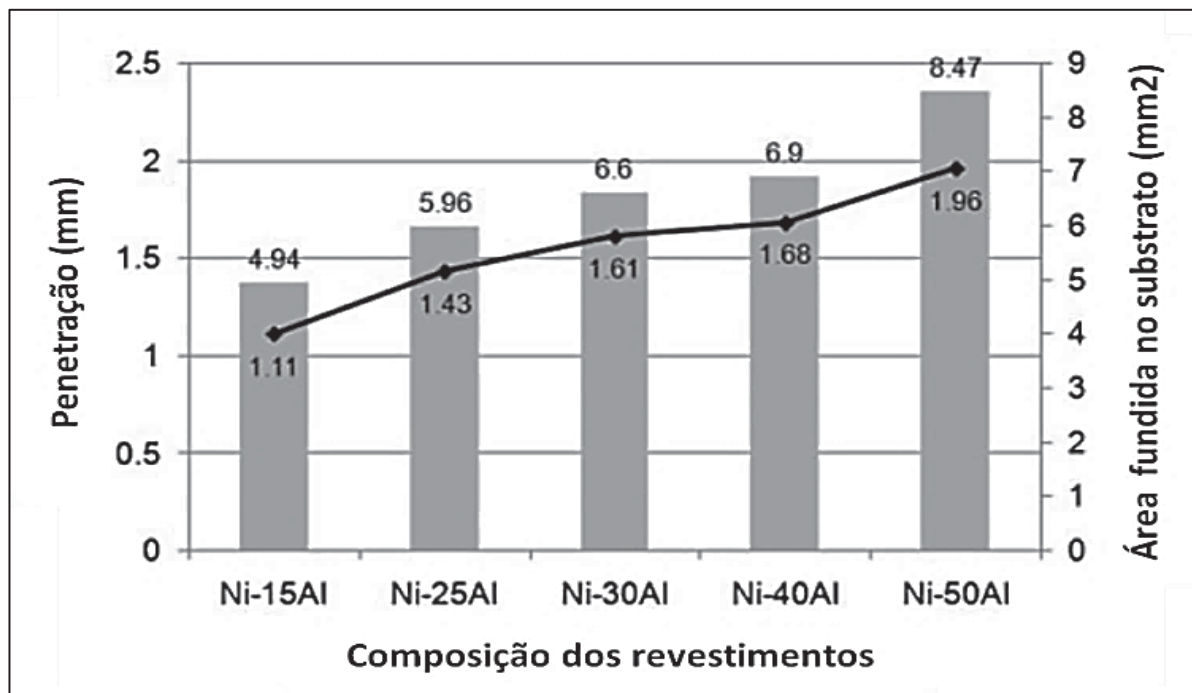
Figura 8 - Microdureza e taxa de desgaste dos revestimentos a base de superligas de Co sobre substratos AISI 1020, AISI 304 e AISI 410.



Fonte: Adaptado de Yaedu e D'Oliveira (2005)

A diluição depende das propriedades do substrato, dos parâmetros de deposição e também da exotermicidade das reações entre os elementos depositados e do intervalo de solidificação como foi demonstrado por Almeida *et al.* (2011). Os autores avaliaram o processamento dos revestimentos de matriz intermetálica NiAl, depositados *in-situ* por médio de PTA sobre placas de aço carbono AISI 1020 por PTA usando as seguintes composições: 15wt%Al, 25wt%Al, 30wt%Al, 40wt%Al e 50wt%Al. A diluição nesse trabalho resultou em valores entre 39% e 51%. Os autores afirmam que em comparação com outras ligas depositadas por PTA, os revestimentos de NiAl apresentam altos valores de diluição devido à natureza altamente exotérmica da reação de formação deste intermetálico. A figura 9 mostra que a penetração do revestimento no substrato e a área fundida no substrato aumentaram com o incremento do teor de Al.

Figura 9 - Penetração e área fundida dos revestimentos depositados por Almeida *et al.* (2011).

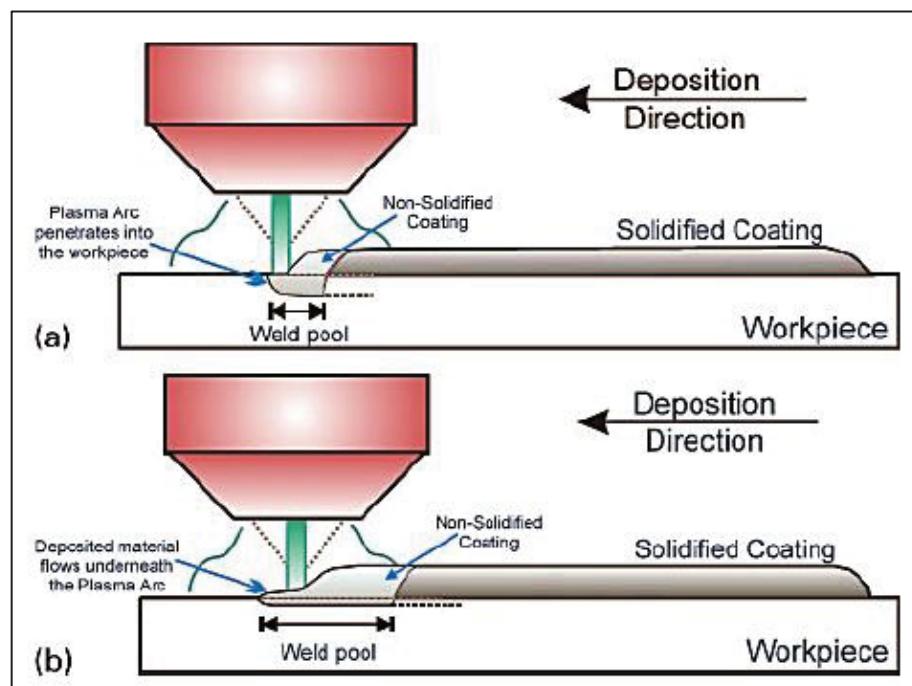


Fonte: adaptado de Almeida *et al.* (2011)

No mesmo trabalho mostra-se um modelo físico para explicar os níveis de diluição, segundo o qual, os materiais que apresentam maior fluidez associada a um maior intervalo de solidificação, como as ligas de Co e de Ni, mantêm o revestimento líquido por um longo período na poça de fusão, e como consequência, o vórtice

gerado empurra o líquido na direção de deposição, ficando material depositado embaixo do arco plasma (Figura 10). O intermetálico NiAl, apresenta baixa fluidez e pequeno intervalo de solidificação. Por isso os revestimentos solidificam rapidamente na parte de trás da poça de fusão, permitindo o arco plasma ter contato mais direto com o substrato e penetrar mais profundamente nele, criando maiores valores de diluição em comparação com outros materiais.

Figura 10. Deposição de ligas com (a) pequeno intervalo de solidificação e (b) ligas que apresentam grande intervalo de solidificação.



Fonte: Almeida *et al.*(2010)

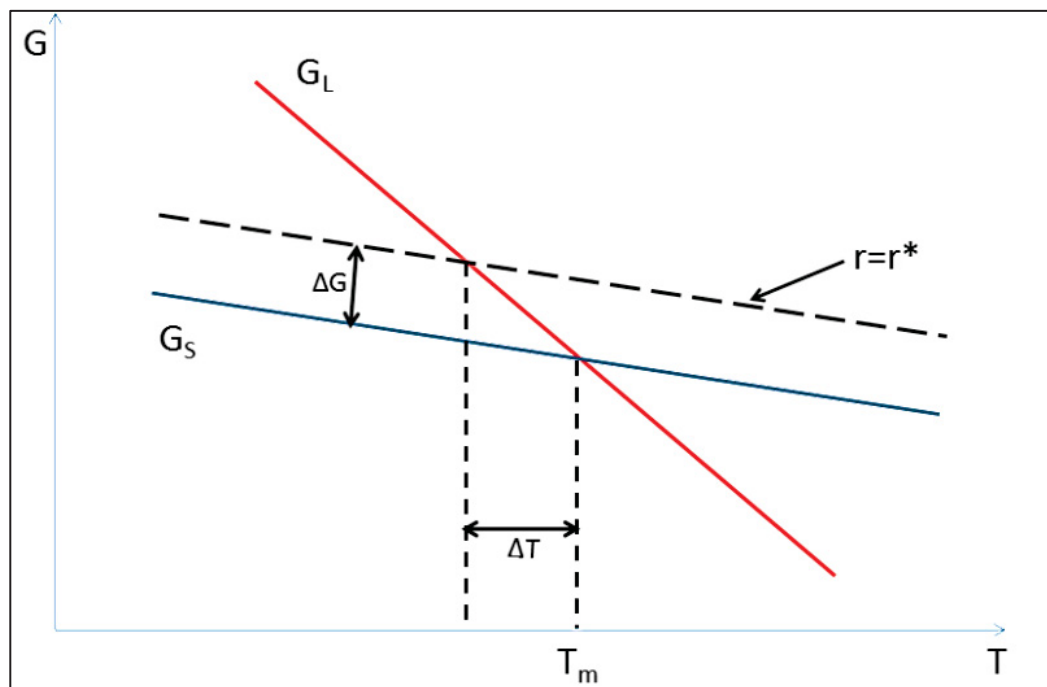
2.5.2. Microestrutura.

A microestrutura dos revestimentos depositados por PTA depende da diluição e da velocidade de resfriamento. A deposição por PTA, por ser um processo de união metalúrgica, tem a presença de uma poça de fusão, a qual pode se comparar com um molde de fundição, só que com tempo de solidificação menor (TIGRINHO, 2005).

A solidificação é a transformação de fase líquida para sólida, o qual é controlada pela Energia Livre de Gibbs (G) e pela nucleação. Se o líquido for resfriado a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão em equilíbrio (T_m),

(Super-resfriamento), existirá uma Força Motriz (Energia Livre) para a solidificação ($\Delta G = G_L - G_s$, sendo G_L e G_s a Energia Livre do Líquido e do Sólido respectivamente). É necessário que exista esse Super-resfriamento para promover a nucleação e crescimento do sólido que começa a partir de pequenas esferas sólidas na escala atômica, que aumentam seu tamanho até atingir raio crítico (r^*), a partir do qual o crescimento se torna estável. Quanto maior o super-resfriamento, menor será o raio crítico e, portanto a força motriz de solidificação será maior, tornando a fase sólida (G_s) mais estável, como indica a Figura 11 (PORTER; EASTERLING, 1992).

Figura 11 - Energia Livre (G) por unidade de volume em função da temperatura (T) para as fases sólida e líquida.

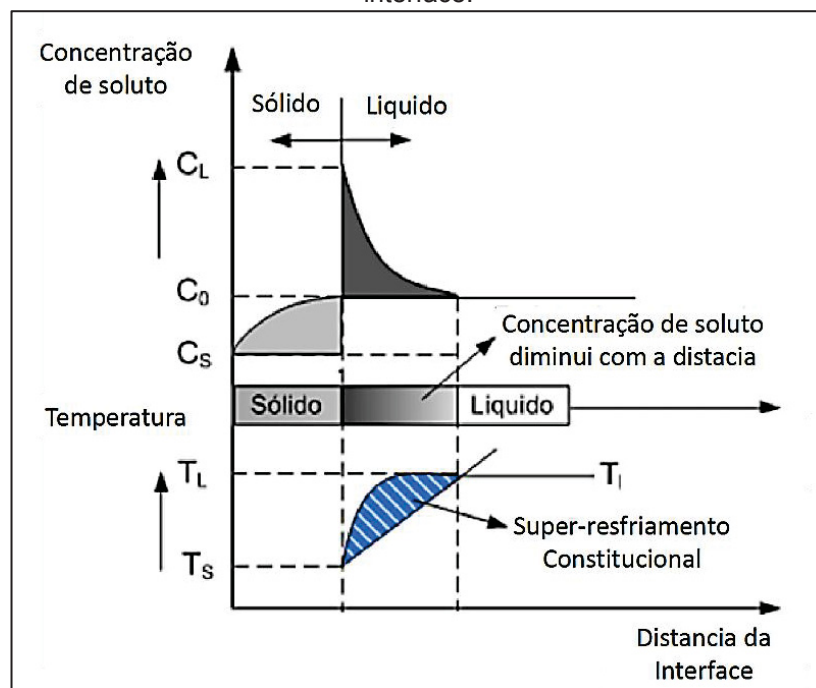


Fonte: Adaptado de Porter e Easterling (1992)

No processo PTA, a solidificação do material fundido começa a partir de uma extensão dos grãos do substrato que se encontram em estado sólido. Esta condição é denominada Crescimento Epitaxial, ou seja, contato entre um líquido e um sólido com gradiente térmico elevado e composições semelhantes, que permitem o crescimento do sólido, sem a nucleação de novos grãos, com um Super-esfriamento mínimo. O crescimento irá acontecer preferencialmente na direção $\langle 100 \rangle$, que seria paralela à direção do escoamento de calor (TIGRINHO, 2005).

Considerando a interface Líquido - Sólido entre o metal ainda fundido e o sólido que acabou de se formar (Figura 12), existe segregação de elementos do soluto, sendo que existe uma maior concentração no líquido na frente desta interface (C_L). Quanto mais longe da interface na direção do líquido, menor é a concentração de soluto no líquido que desce até C_0 . Essa variação de concentração de soluto com a distância desde a interface faz com que exista também uma variação na temperatura *Liquidus*, a qual é menor na interface (T_s) e aumenta de forma não linear até a temperatura T_L . Quando o gradiente térmico entre o líquido e a interface é levado abaixo da curva *liquidus*, disse-se que existe um Super-resfriamento Constitucional, e esta condição definirá a morfologia da microestrutura formada.

Figura 12 - Representação da interface Sólido-Líquido mostrando a variação da concentração do soluto e da temperatura liquidus e do gradiente de temperatura em função da distância desde a interface.

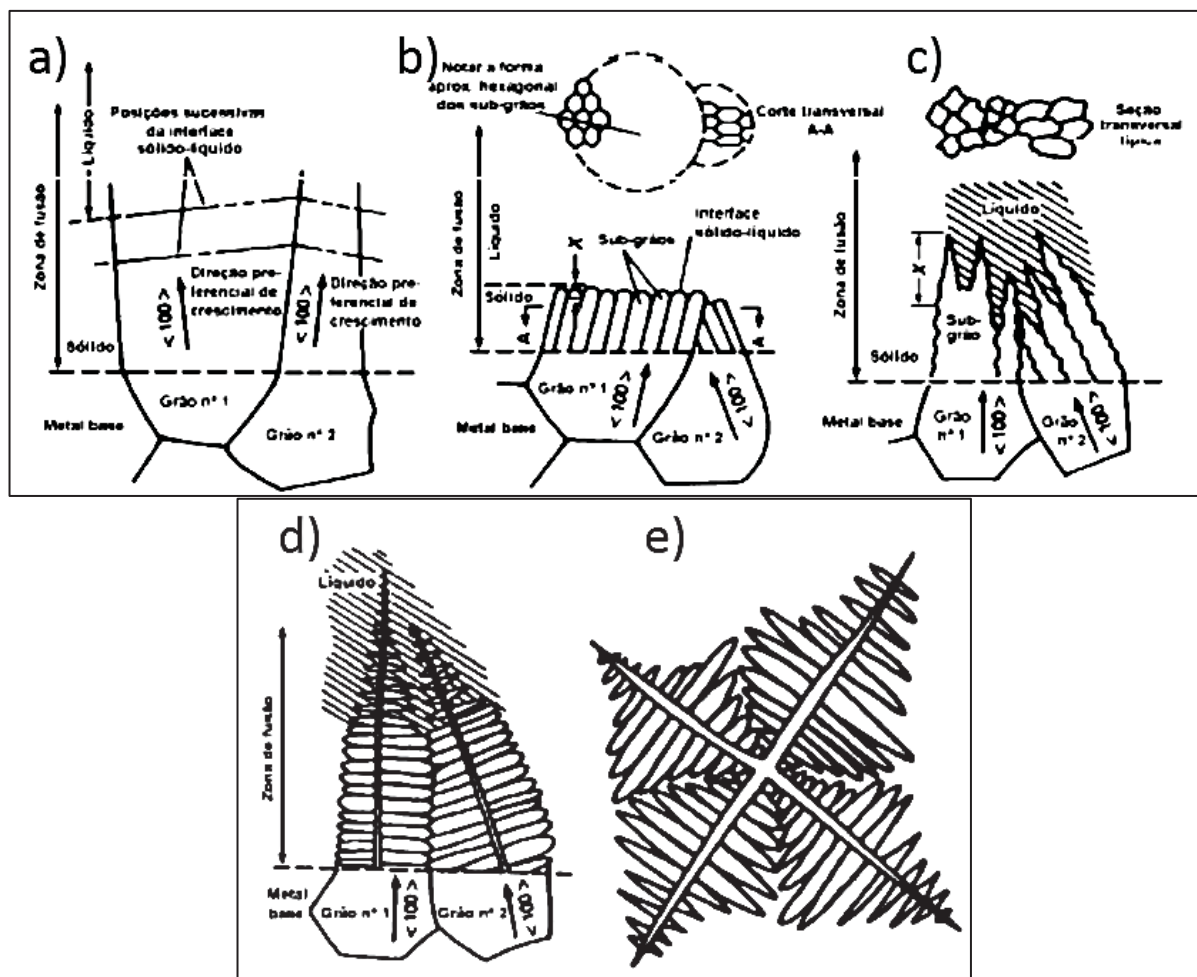


Fonte: Adaptado de Porter e Easterling (1992)

Para baixos graus de Super-resfriamento (gradiente térmico alto) os elementos do soluto têm tempo de difundirem desde a interface até o interior do líquido e a solidificação será planar como mostrado na Figura 13-a. Nesse caso não existe Super-resfriamento constitucional. A medida que o grau de Super-resfriamento aumenta até chegar a ser Super-resfriamento Constitucional, a taxa de solidificação aumenta e os elementos do soluto não têm tempo de se difundirem,

inviabilizando o crescimento planar e desenvolvem-se protuberâncias que uma interface celular a partir de uma interface planar como mostrado na Figura 13-b. Na medida em que o grau de Super-resfriamento Constitucional aumenta, as superfícies das células vão se estendendo e, eventualmente, ramificam-se para formar dendritas celulares como mostrado na Figura 13-c. Maiores graus de Super-resfriamento constitucional resultarão progressivamente em formações colunares dendrítica, Figura 13-d, e finalmente dendríticas equiaxiais, Figura 13-e (PORTER; EASTERLING, 1992).

Figura 13 - Tipos de microestruturas de acordo com o grau de super-resfriamento constitucional: a) planar, b) celular, c) celular dendrítico, d) colunar dendrítico, e) dendrítico equiaxial.



Fonte: Adaptado de Flemings (1974)

3. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

3.1. JUSTIFICATIVA

O alumineto de níquel β -NiAl tem o maior ponto de fusão do sistema Níquel-Alumínio e boa estabilidade da fase ordenada β -NiAl, oferecendo uma oportunidade para desenvolver ligas com resistência a alta temperatura (maior a 500 °C). No entanto, a aplicação do alumineto NiAl puro é limitada pela baixa ductilidade à temperatura ambiente e reduzida resistência à fluência em alta temperatura (MIRACLE; DAROLIA, 2000). Algumas pesquisas revelaram que a adição de partículas de reforço cerâmico pode incrementar a dureza, e melhorar a resistência na corrosão além de outorgar notável incremento na estabilidade térmica (YUAN *et al.*, 2016; BENEIA *et. al.*, 2015). A redução do tamanho do grão no NiAl por meio da adição de micropartículas de reforço gera melhoria nas propriedades mecânicas como a tenacidade, limite de escoamento, dureza, resistência ao desgaste, entre outros (NOEBE *et. al.*, 2011).

O uso de nanopartículas em ligas de Ni mostrou um refino da estrutura com morfologias que podem chegar em dimensões na escala nano. Em comparação com micropartículas, as nanopartículas pelo reduzido tamanho, possuem elevada energia superficial o que muda completamente as propriedades termo-físicas do material e a forma como interage com a matriz, criando ligações partícula-matriz mais fortes, melhor distribuição e espaçamento entre partículas e melhor distribuição das cargas. Porém, essa alta energia superficial que outorga propriedades diferenciadas, também pode encarecer o processamento, pois são necessários procedimentos adicionais que evitem a aglomeração para garantir uma boa distribuição (HE, 2013). Quando se opta pela utilização de nanopartículas é importante considerar que a produção de nanopartículas pode ser um processo complexo e caro, o que faz necessário estudar o aporte diferenciado que poderiam outorgar em matrizes intermetálicas em comparação com micropartículas (OKPALA, 2014)

A proposta de pesquisa desenvolvida se situa neste contexto de depositar NiAl reforçado por partículas de dimensão micro e nano. Em particular se pretende entender o impacto destas partículas de reforço na síntese in-situ do alumineto quando se processam misturas de pós elementares de Ni e Al, e conseqüente impacto no comportamento em alta temperatura. Esta abordagem contribui ainda

para um melhor entendimento da relação dos comportamentos observados com o tamanho destas partículas.

O melhor entendimento do efeito da adição de micro e nanopartículas de WC, na microestrutura, propriedades mecânicas e resistência a oxidação de ligas NiAl processadas por PTA, permite otimizar a relação microestrutura/desempenho. De especial relevância nos processos de deposição de revestimentos podendo melhorar propriedades tribológicas ou em manufatura aditiva que podem contribuir para a criação de gradientes de propriedades oferecendo desempenho específico em diferentes regiões dos componentes (ex. melhores propriedades tribológicas na superfície e maior resistência à fluência em áreas estruturais).

Vários tipos de compósitos com matriz de NiAl foram sintetizados com carbeto como reforço, por exemplo TiC, Mo₂C, NbC e TiC, resultando em um aumento da rigidez e resistência à tração, compressão e ao desgaste. Porém, entre os compostos cerâmicos, o Carbeto de Tungstênio (WC), é considerado um dos mais eficientes na melhoria das propriedades tribológicas devido à sua alta densidade, dureza e grande resistência ao desgaste (MEHRIZI *et al.*, 2019). Ao mesmo tempo, a estabilidade da fase estequiométrica (WC) desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão (2870°C), faz com que seja um material a ser considerado como reforço de revestimentos para operações em alta temperatura. Trabalhos recentes apontam para a eficiência do WC como reforço em revestimentos de matriz NiAl em ambiente de alta temperatura (YUAN, *et al.* 2018).

Alguns estudos têm tratado da formação *in-situ* do intermetálico NiAl sobre substratos com diferentes propriedades utilizando técnicas como aspersão térmica, laser, deposição física de vapor, síntese de auto-propagação a alta temperatura. A utilização dessas técnicas, em geral, resulta em camadas relativamente finas, com espessuras da ordem de 10⁻⁶ m, mas muitas aplicações práticas exigem camadas mais espessas (MEETHAM; VAN DE VOORDE, 2000). Dentro desta perspectiva, o processo PTA resulta uma alternativa viável porque permite processar revestimentos na ordem de 10⁻³ m a partir da mistura de pós elementares (BRUNETTI, 2012; ALMEIDA *et al.* 2010), além de permitir utilizar mistura de pós no processamento, permitindo uma customização dos revestimentos. No entanto, na literatura existem poucas informações sobre o processamento de ligas do sistema Ni-Al com partículas de reforço através da deposição por PTA.

3.2. OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da adição de nanopartículas e micropartículas de Carbetos de Tungstênio (WC) na síntese, estabilidade e resistência à oxidação dos revestimentos de matriz intermetálica NiAl, processados por Plasma Arco Transferido (PTA)

3.3. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Processar *in-situ* revestimentos de matriz intermetálica NiAl reforçados com até 1wt% de nanopartículas e de micropartículas de Carbetos de Tungstênio a partir da deposição de misturas de pós elementares por PTA.
- Avaliar o efeito da adição de nanopartículas e de micropartículas de Carbetos de Tungstênio na síntese do intermetálico NiAl, estabelecendo correlação entre dimensão das partículas e a microestrutura dos revestimentos.
- Avaliar a estabilidade em alta temperatura do revestimento de matriz intermetálica NiAl reforçado com nanopartículas e micropartículas de Carbetos de Tungstênio.
- Descrever os mecanismos responsáveis pelo comportamento observado nos revestimentos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realizar a deposição dos revestimentos desenvolvidos no presente trabalho, foi usada a técnica PTA (Plasma Arco Transferido). Com este processo se realizou a união metalúrgica entre o revestimento e o substrato. Os revestimentos foram depositados em forma de cordões lineares, com material de aporte conformado por NiAl. Foi realizada a comparação entre os dados obtidos com a matriz de NiAl sem reforço e com reforço, para assim conseguir estabelecer o tipo de aporte que gera a adição de micro e nanopartículas.

4.1. MATERIAIS

4.1.1. O Substrato

O substrato utilizado para realizar as deposições dos cordões foi o aço inoxidável AISI 304. A composição química nominal deste aço está descrita na Tabela 2. Foram usadas chapas de 150 mm x 100 mm x 10 mm. Como procedimento prévio à deposição, as chapas foram polidas e limpas para ter superfícies limpas e garantir a boa aderência do revestimento no substrato

Tabela 2 - Composição química do aço AISI 304 usado no substrato (% em peso).

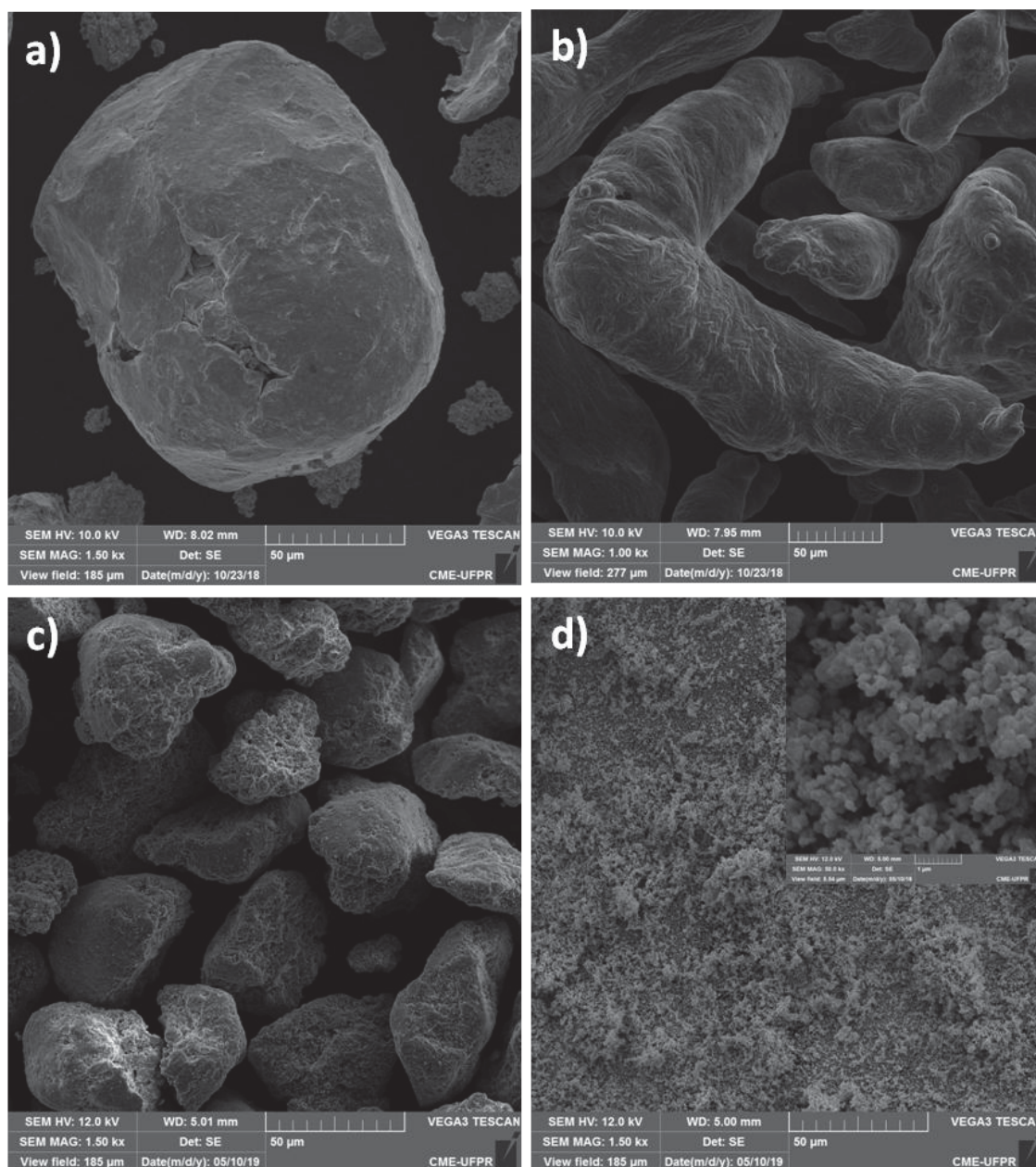
C	Cr	Ni	Mn	P	S	Fe
0,08	18,00	8,05	1,78	<0,05	<0,03	Bal

Fonte: Dados subministrados pelo fornecedor (2019)

4.1.2. Pós utilizados

Para a deposição por PTA se usaram pós elementares de Ni e Al, fundidos, triturados e peneirados para obter a granulometria no intervalo 75~150 µm. A morfologia dos pós utilizados nas diferentes misturas de pós está apresentada na Figura 14-a e 14-b. As micropartículas de reforço, WC-Co (denominadas comercialmente como WC 489-1) assim como as nanopartículas de WC, tem a composição apresentada na Tabela 3. A morfologia das micro e nanopartículas podem ser observadas na Figura 14-c e Figura 14-d, respectivamente.

Figura 14 - Imagem de MEV (ampliação 1,5kx) dos pós utilizados na deposição dos revestimentos: a) grão de Níquel; b) grão de Alumínio; c) micropartículas de WC-Co e d) WC (NPs).



Fonte: O autor (2019).

Tabela 3 - Composição química dos pós elementares usados no processamento de revestimentos.

Pó	Ni	Al	Fe	Si	C	Outros	Fornecedor
Al	-	Bal	0,05	0,05	-	0,01	Catálise Group, Brasil
Ni	Bal	-	0,03	-	0,04	0,01	Catálise Group, Brasil

Fonte: Catálise Group, Brasil

Como micropartículas de reforço foi usado WC-Co (WC 489-1), com os dados mostrados na Tabela 4. A informação técnica das nanopartículas de WC usadas também está na Tabela 5. A morfologia das micro e nanopartículas podem ser observadas na Figura 14-c e Figura 14-d respectivamente. A Figura 15 mostra os difratogramas resultantes da análise por DRX.

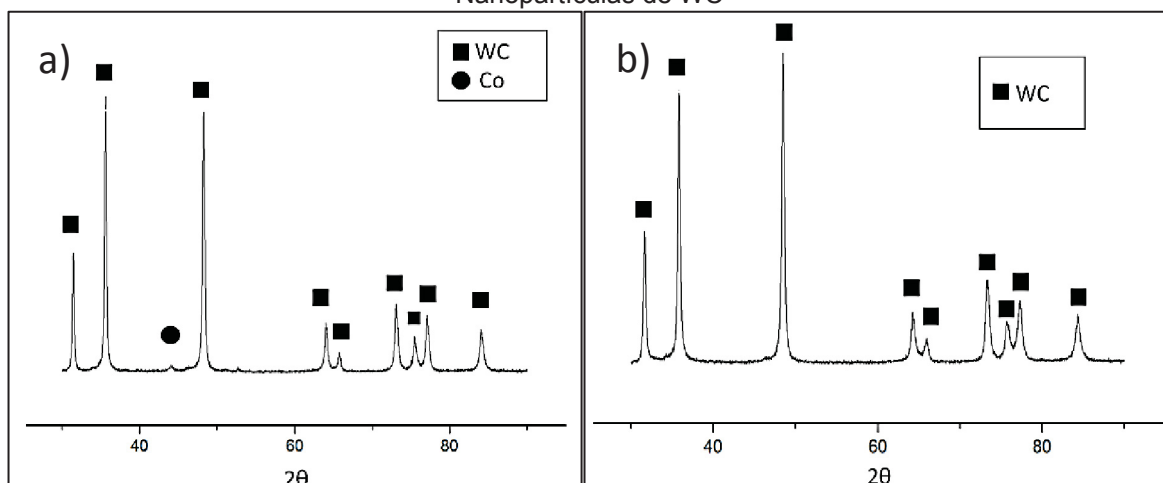
Tabela 4 - Composição química das micropartículas e nanopartículas usadas como reforço dos revestimentos

Reforço	Tamanho do grão	Fornecedor	WC	Co
WC 489-1 (WC-Co)	16 μm	Praxair, <i>Surface Technologies</i>	88,0 %	12,0 %
WC	55 nm	US Researchg Nanomaterials, Inc.	99,9 %	-

Fonte: O autor (2019)

A figura 4 mostra que o Co possui alta solubilidade no NiAl. Trabalhos feitos em matriz de NiAl com adição de Co mostram que este elemento tem a tendência a aumentar a dureza por solução sólida ao ocupar preferencialmente o lugar do Ni criando vacâncias neste reticulado (OZDEMIR, *et al.* 2010). No mesmo trabalho foi demonstrado que adições de 2,5wt% e 5wt% Co na matriz de NiAl, incrementou a dureza em 8,5% e 15% respectivamente, em relação ao NiAl puro. No presente trabalho é esperado que a influencia do Co seja depreciável já que a quantidade presente nas micropartículas representa menos de 0,1wt% do total da mistura de pós de Ni, Al e WC-Co.

Figura 15 - Difratograma dos pós usados como reforço: a) micropartículas de WC-Co; b) Nanopartículas de WC



Fonte: O autor (2019)

Os revestimentos foram processados usando uma mistura de pós elementares de Níquel e Alumínio com composição de mostrada na Tabela 5. Foi selecionada essa composição em base aos trabalhos feitos pelo Brunetti (2012), nos quais foram desenvolvidas misturas de Ni e Al em 03 proporções diferentes como se indica na Tabela 6, sendo a composição M3 (razão Ni/Al (%at) igual a 1,84) a única que resultou em cordões livres de trincas e porosidades (exceto para a corrente de deposição de 70A), e portanto foi a mistura selecionada para o processamento dos revestimentos usados nesse trabalho.

Tabela 5 - Composição da mistura de Ni e Al como matriz dos revestimentos processados neste trabalho

% Peso		% Atômico		Razão Ni/Al %at / %at
Ni	Al	Ni	Al	1,84
80	20	64,8	35,2	

Fonte: O autor (2018)

Tabela 6 - Misturas de pós de Ni e Al usadas nos trabalhos do BRUNETTI (2012).

Mistura	Porcentagem em peso (wt%)		Porcentagem atômica (at%)		RazãoNi/Al (%at / %at)
	Ni	Al	Ni	Al	
M1	60,0	40,0	40,8	59,2	0,69
M2	68,5	31,5	50,0	50,0	1,00
M3	80,0	20,0	64,8	35,2	1,84

Fonte: Brunetti (2012)

A mistura de pós para a deposição do NiAl sem reforço incluiu a homogeneização dos pós elementares de Ni e Al (nas proporções indicadas na Tabela 5) no misturador “Y” por 02 horas a 12 RPM. Posteriormente se efetuou a secagem na estufa a 120 °C por 02 horas antes da deposição para garantir a remoção de umidade no pó, seguindo desta forma o procedimento de Brunetti (2012).

Como reforço ao NiAl, se adicionou 0,5wt%² e 1wt% de nanopartículas e micropartículas de Carbetto de Tungstênio (WC), formando 5 diferentes misturas como se mostra na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição das diferentes misturas de NiAl com micro e nanopartículas (wt%)

Mistura	NiAl	WC (NPs)	WC-Co (MPs)
M1	100	0	0
M2	99,5	0,5	-
M3	99	1	-
M4	99,5	-	0,5
M5	99	-	1

Fonte: O autor (2018)

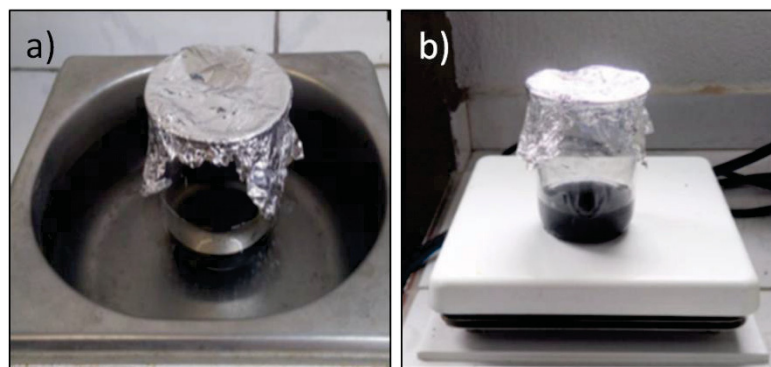
No caso dos revestimentos com micro e nanopartículas de WC, foram usados dois procedimentos de mistura/homogeneização diferentes:

- i) **NiAl reforçado com micropartículas de WC-Co:** se usaram as quantidades indicadas na Tabela 5 para processar as misturas M4 e M5 (0,5wt% e 1wt% de WC), seguindo o mesmo procedimento usado no caso do NiAl sem reforços, consistindo na homogeneização por 2 horas no misturador Y a 12 RPM e secagem na estufa a 120 °C por duas horas, imediatamente antes da deposição.
- ii) **NiAl reforçado com nanopartículas de WC:** seguindo o procedimento do MOLINA (2016), se processaram as misturas M2 e M3 nas proporções indicadas na Tabela 5 (0,5wt% e 1wt% de NPs). As nanopartículas foram pesadas e colocadas em um copo de precipitação, dispersadas em álcool absoluto como meio de suspensão. Foram colocadas na máquina de ultrassom por 90 minutos (Figura 16-a). Posteriormente se acrescentou o pó de Ni e foi levado no agitador magnético por 90 minutos para melhorar a impregnação das NPs nos grãos de Ni (Figura 16-b). A mistura foi levada novamente na máquina de ultrassom por outros 90 minutos e posteriormente secada na estufa a temperatura constante de 50 °C para evitar reações no álcool que poderiam levar a perda de NPs. Finalmente, foi adicionado o

²wt%: Porcentagem em peso

pó de Alumínio e levado a um misturador de vidro pequeno (a fim de evitar contatos com superfícies extensas e/ou porosas que poderiam representar perdas consideráveis de NPs) por 02 horas a 12 RPM.

Figura 16 - Processo de impregnação das Nanopartículas de WC nos grãos de Ni: a) máquina de ultrassom; b) agitador magnético.

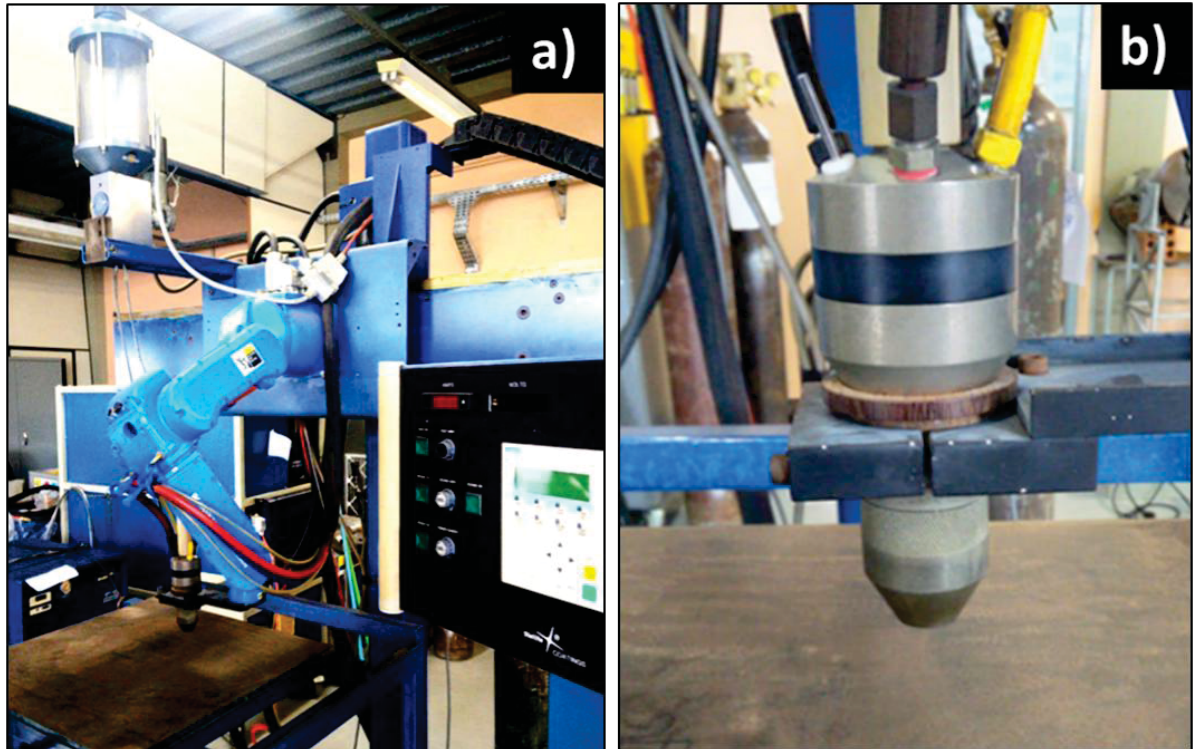


Fonte: O autor (2018)

4.2. PROCESSAMENTO

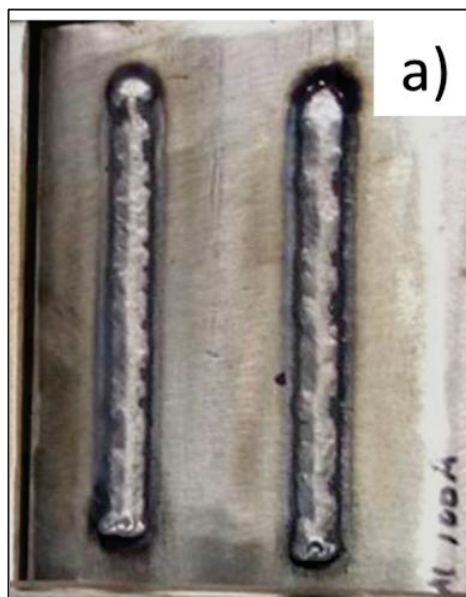
Foi utilizado um equipamento PTA Modelo Starweld 300 PTA Welding System (Figura 17) para efetuar as deposições dos revestimentos sobre os substratos. As deposições foram feitas em forma de cordões lineares de aproximadamente 100 mm de comprimento, 02 cordões para cada chapa (Figura 18). Usou-se pre-aquecimento do substrato de 200 °C para reduzir a taxa de resfriamento e evitar trincas a frio. Os parâmetros de deposição, com exceção da corrente de deposição, foram mantidos constantes para todas as amostras depositadas. Os parâmetros estão indicados na Tabela 8. O total de condições distintas processadas está resumido na Tabela 9. A nomenclatura “NiAl” foi usada independentemente da possível presença de outras fases no cordão.

Figura 17 - Equipamento de deposição por Plasma Arco Transferido (PTA) Modelo Starweld 300 PTA Welding System: a) Equipamento completo com painel de controle e o depósito de pós; b) detalhe da tocha.



Fonte: O autor (2019)

Figura 18 - Deposição por PTA sobre chapa de aço inox. AISI 304.



Fonte: O autor (2019)

Tabela 8 - Parâmetros de deposição dos revestimentos com e sem reforço

Fluxo Gás Plasma	2,0	L/min
Fluxo Gás Proteção	15,0	L/min
Fluxo Gás Arraste de pó	1,0	L/min
Taxa de alimentação do pó	6,0	g/min
Distância da tocha	10	mm
Corrente de deposição	100 e 120	A
Velocidade de deposição	100	mm/min

Fonte: O autor (2018)

Tabela 9 - Amostras depositadas com PTA.

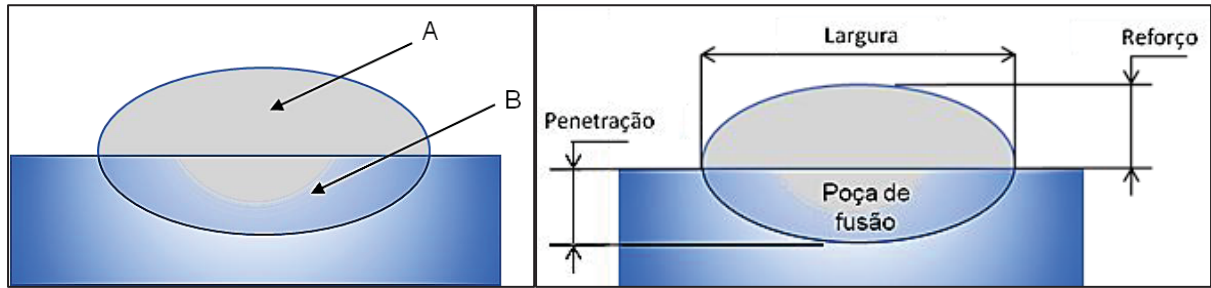
Corrente de deposição: 100 A (PTA)	Corrente de deposição: 120 A (PTA)
NiAl sem reforço	NiAl sem reforço
NiAl+ 0,5wt% WC	NiAl+ 0,5wt% WC
NiAl + 1wt% WC	NiAl + 1wt% WC
NiAl + 0,5wt% WC(NPs)	NiAl + 0,5wt% WC(NPs)
NiAl + 1wt% WC(NPs)	NiAl + 1wt% WC(NPs)

Fonte: O autor (2019).

4.2.1. Diluição

A Diluição é um termo usado para expressar a mistura que resulta após a união metalúrgica entre o revestimento depositado e o substrato. Este fator tem uma importância significativa na composição química e propriedades do revestimento: Um valor alto está associado com uma Zona Termicamente Afetada (ZTA) ampla; enquanto um valor baixo de diluição é usualmente indicativo de uma baixa adesão do revestimento (DEUIS *et al.*, 1998). Dois métodos diferentes são utilizados para o cálculo dessa grandeza. O primeiro deles é o Método das Áreas, empregado amplamente na literatura, usando a equação 1. A letra “A” representa a área superior (reforço) da seção transversal e “B” a área da seção transversal da zona fundida (ou poça de fusão), de acordo com a Figura 19.

Figura 19 - Representação de seção transversal dos revestimentos depositados por PTA.



Fonte: O autor (2019)

O segundo é o Método Químico, que determina o teor de ferro incorporado à liga, o qual é escolhido quando a geometria da zona fundida é irregular (BRUNETTI, 2012). Para este método utiliza-se a equação 2, onde Fe (LF) é a porcentagem de ferro no revestimento, Fe (MP) é a porcentagem de ferro na mistura de pós; e Fe (subs) é a porcentagem de Fe no substrato (AISI 304). Existem outros fatores que influem na diluição do revestimento no substrato, os quais serão discutidos a continuação.

$$\text{Método das Áreas (\%)} = \frac{B}{A+B} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Método químico (\%)} = \frac{Fe (LF) - Fe (MP)}{Fe (subs)} \times 100 \quad (2)$$

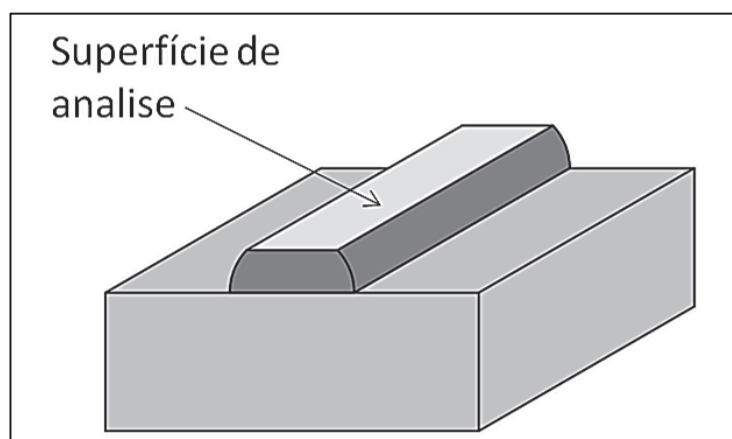
Diversos fatores podem influenciar no aumento da diluição. Entre eles estão a corrente de deposição, a dinâmica de solidificação do material depositado e o calor gerado por reações exotérmicas (ex. na formação de intermetálicos). Uma maior corrente de deposição representa um maior aporte térmico, o qual eleva a temperatura da poça de fusão, chegando a fundir mais material do substrato (DEUIS *et al.*, 1998). Ao mesmo tempo um material que possui um baixo intervalo de solidificação, vai solidificar rapidamente na parte traseira da tocha do PTA, deixando o arco de plasma em contato mais direto com o substrato e aumentando a diluição (ALMEIDA *et al.*, 2011). Por último, as reações exotérmicas (reações que liberam calor) geram um aumento de temperatura adicional que acaba por produzir uma diluição maior que aquelas ligas cuja reação de formação é endotérmica ou com pouca exotermicidade (BENEGRA, 2010). Estes fatores e sua influência na geometria dos revestimentos serão discutidos no capítulo 5.

4.3. CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Difração de Raios-X

Para a determinação das fases presentes nas amostras depositadas, se usou a técnica de Difração de Raios-X (DRX) com um equipamento difratômetro Shimadzu XRD7000. Os difratogramas foram analisados usando o software Crystallographica *Search-Match* 3.1.0. As amostras foram preparadas conforme à Figura 20, lixando o cordão até obter uma superfície completamente plana (superfície de análise). Foram usadas lixas de carbeto de silício com granulometria 1200 mesh e polimento em alumina de 1 μm . Os parâmetros utilizados no difratômetro são mostrados na Tabela 10.

Figura 20 - Amostra para realização de ensaios por DRX.



Fonte: O autor (2019)

Tabela 10 - Parâmetros usados para os ensaios de DRX das amostras.

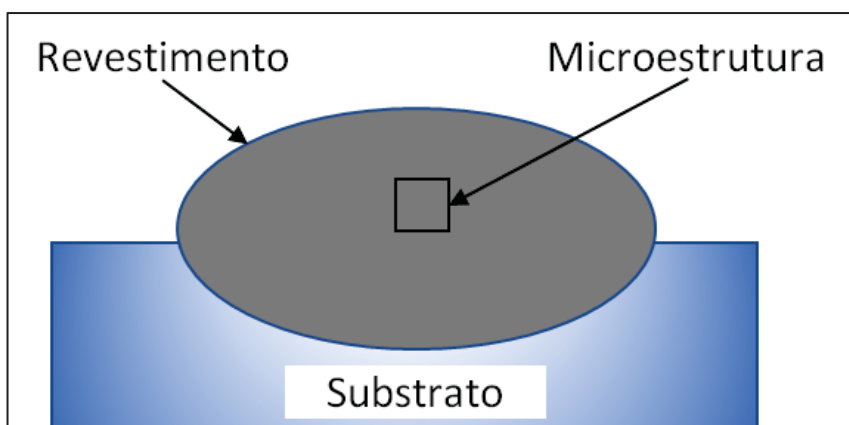
Alvo	Cu $\text{k}\alpha$ ($\lambda=0,15406 \text{ nm}$)
Tensão	40 KV
Corrente	20,0 mA
Movimento do Eixo	θ - 2θ
Faixa de Varredura	30-120 graus
Velocidade de Varredura	1,0 graus/min
Amostragem	0,02 graus
Modo de Varredura	Contínua

Fonte: Adaptado de Brunetti (2012).

4.3.2. Microscopia Óptica

Esta técnica foi usada para a observação e identificação da microestrutura dos revestimentos depositados. Com este ensaio se observou a extensão da diluição para verificar a mistura dos elementos do substrato com os revestimentos. A microestrutura dos revestimentos depositados pode ser observada após a aplicação de técnicas de metalografia, ataque químico por imersão e posterior observação por meio do microscópio OLYMPUS OLS4000 3D *Measuring Laser Microscope*. As imagens foram tomadas no centro, de acordo com a Figura 21,

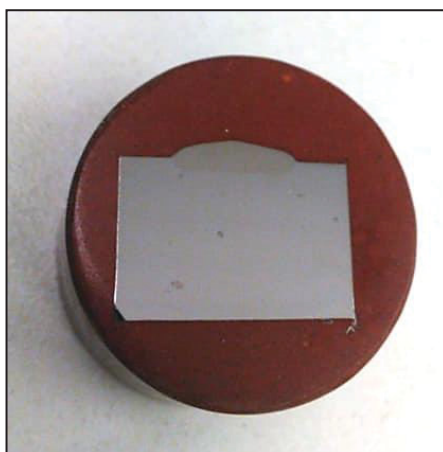
Figura 21 - Representação da seção transversal de um cordão depositado por PTA



Fonte: O autor (2019)

A preparação metalográfica começou com o corte das amostras na seção transversal do sistema revestimento-substrato, secionando fatias em regiões longe dos extremos dos cordões. Estes cortes foram embutidos, lixados e preparados com polimento final de Alumina 1 μ m (Figura 22). O ataque químico foi feito por imersão nos reagentes descritos na Tabela 11, Inicialmente no reagente “A” durante 60 segundos, seguido de lavagem com água corrente e álcool etílico e seco com ar quente. Imediatamente na seqüência as amostras foram imersas no reagente “B” por 2 segundos, repetindo o mesmo procedimento de lavagem e secagem.

Figura 22 - Amostra da seção transversal de revestimento e substrato, embutida, lixada e polida.



Fonte: O autor (2019).

Tabela 11 - Reagentes usados para o ataque químico metalográfico das amostras.

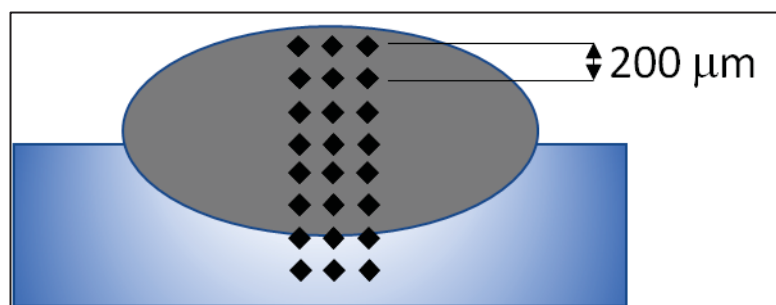
	Reagente	Composição	Nome
A	HCl (Ácido Clorídrico)	40 %	-
	HNO ₃ (Ácido Nítrico)	30 %	
	CH ₃ COOH (Ácido Acético)	20 %	
	C ₃ H ₈ O ₃ (Glicerina)	10 %	
	H ₂ O ₂ (Peróxido de Hidrogênio)	2 %	
B	HCl (Ácido Clorídrico)	50 ml	Reagente Marble
	H ₂ O	50 ml	
	CuSO ₄ (Sulfato Cúprico)	10 g	

Fonte: Adaptado do Brunetti (2012)

4.3.3. Microdureza

Os ensaios de microdureza instrumentada foram realizados com um microdurómetro CSM Micro Combi-Tester. Usou-se um penetrador Vickers e uma força normal de 0,3 kgf com a finalidade de obter o perfil de dureza da seção transversal dos revestimentos. A figura 23 é uma representação das medições realizadas. O espaçamento vertical entre as medições foi de 200 µm a partir da superfície do revestimento. Foram tomadas 03 medições para cada altura do perfil e foi apresentado nos gráficos o valor médio.

Figura 23. Representação da seção transversal dos revestimentos e dos ensaios de microdureza instrumentada com penetrador Vickers.



Fonte: O autor (2019)

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Maior detalhamento das microestruturas foi obtido com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que permite imagens de alta resolução por meio da codificação da energia emitida por elétrons. Isto permite observar a morfologia da superfície das amostras com diferentes graus de ampliação. É ideal para o estudo da microestrutura, pois permite observar a forma e tamanho dos grãos ou outras estruturas formadas. Utilizou-se uma ampliação de 25x para obter imagens do aspecto geral da seção transversal dos cordões. Para observar a microestrutura se usaram várias ampliações que variam desde 1,0 kx até 5,0 kx. Para esta técnica se utilizou um microscópio eletrônico de varredura modelo TESCAN VEGA3 LMU (Figura 24) do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) faz a identificação dos elementos presentes nos revestimentos por meio da leitura da absorção e emissão de energia associada a cada elemento. O software de EDS usado é o AZTEC 3.1 SP1, *Oxford Instruments* com detector tipo DSS de 80 mm². Este detector está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Figura 24 - Unidade de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).



Fonte: O autor (2019)

4.3.5. Ensaios em Alta temperatura

Para estudar a estabilidade em alta temperatura dos revestimentos com adição de micropartículas de WC-Co (100 e 120 A), foram expostos a oxidação isotérmica em um forno mufla, a 800 °C por 04 horas. Foi usada a temperatura de 800°C devido a que é o valor máximo da faixa de operação em serviço recomendada para o aço AISI 304 (de 500 °C até 800 °C) (KINA et al., 2007). As amostras com adição de WC (NPs) foram descartadas em este experimento por não terem desenvolvido a fase NiAl como era esperado nos objetivos do presente trabalho. Posteriormente foram tratadas com as técnicas metalográficas já mostradas na secção 4.3.2, para a observação de possíveis variações microestruturais dos revestimentos. Também foi efetuado análise por DRX, comparando os revestimentos na condição “como depositados” com os revestimentos submetidos a oxidação, com o intuito de observar possíveis mudanças nas fases formadas e finalmente foi feito o perfil de microdureza destes revestimentos.

Também foram efetuados ensaios de TGA/DTA (*Thermogravimetric Analysis / Differential thermal analysis*) dos revestimentos (cortando-os em forma de cubo e

excluindo o substrato) para observar o ganho de massa por unidade de área superficial e possíveis reações endotérmicas ou exotérmicas associadas ao aumento da temperatura. Para estes ensaios foi usado o equipamento *NETZSCH STA 449 F3*, pertencente ao Laboratório de Manufatura Aditiva e Engenharia de Superfícies (LAMAES-UFPR), mostrado na figura 25, usando uma rampa de aquecimento de 100 °C até 1350 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min. O gás usado é ar sintético (pureza > 99,999%) com uma taxa de fluxo de 50 mL/min.

Figura 25. Equipamento STA 449 F3 da NETZSCH usado para ensaios de TGA/DTA



Fonte: O autor

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

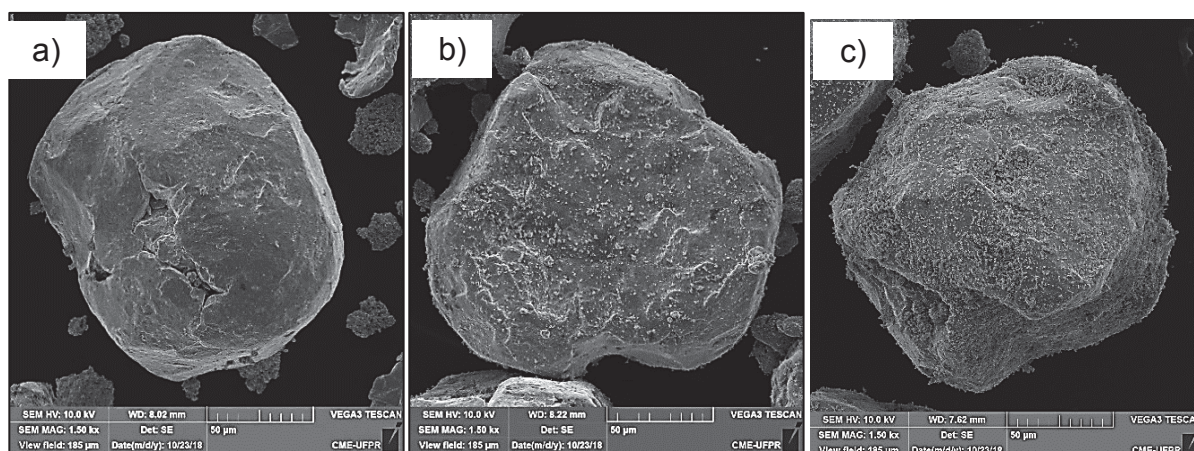
Para efetuar a análise dos revestimentos processados, foram organizados três grupos para avaliação do efeito do tipo de partícula de reforço, ou seja, revestimentos sem adição de partículas, com micropartículas (WC-Co MPs) e com nanopartículas (WC NPs). Dessa forma pode ser monitorada a produção de revestimentos compósitos de matriz intermetálica NiAl, em particular o efeito da adição de micro e nanopartículas de WC na microestrutura e características gerais do revestimento.

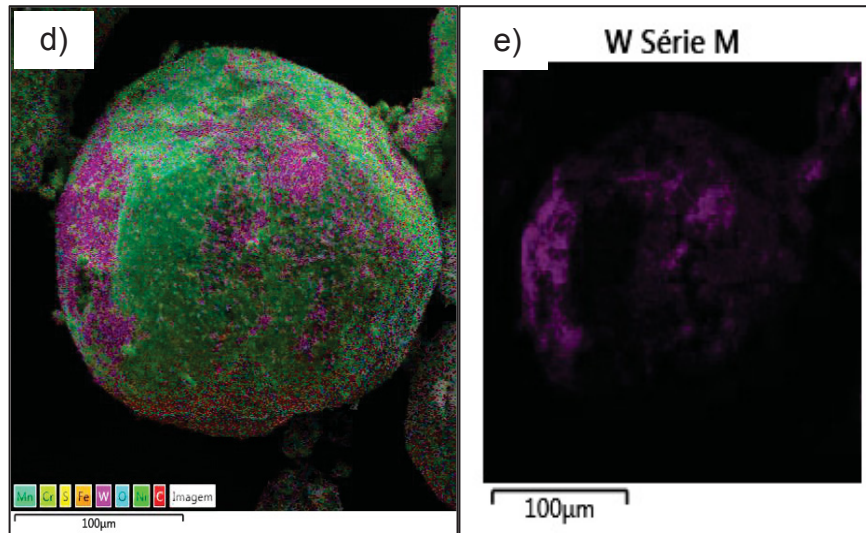
5.1. MISTURA DE PÓS E ASPECTO GERAL DOS CORDÕES

A caracterização do pó confirma que a mistura de pós ocorreu com sucesso e em particular, que o tratamento adotado para a mistura com nanopartículas foi efetivo como comprova a adesão das NPs na superfície dos grãos de Ni. Com este procedimento foi evitada a aglomeração, tendo como resultado uma distribuição mais homogênea, figura 26. Observa-se também que a quantidade de nanopartículas de WC aderidas na superfície do Ni aumenta na medida em que se incrementa o reforço de 0,5wt% a 1wt%.

Figura 26 - Grãos de pó de Níquel com e sem WC (NPs):

a) sem WC (NPs); b) com 0,5wt% WC (NPs); c) com 1wt% WC (NPs); d) mapa de composição de um grão de Ni com adição de WC (NPs) aderidas na superfície e e) Tungstênio presente na superfície.

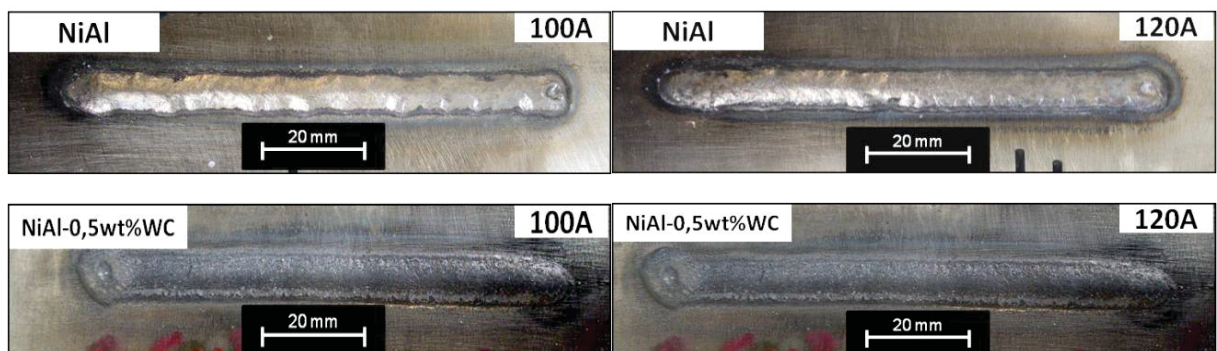


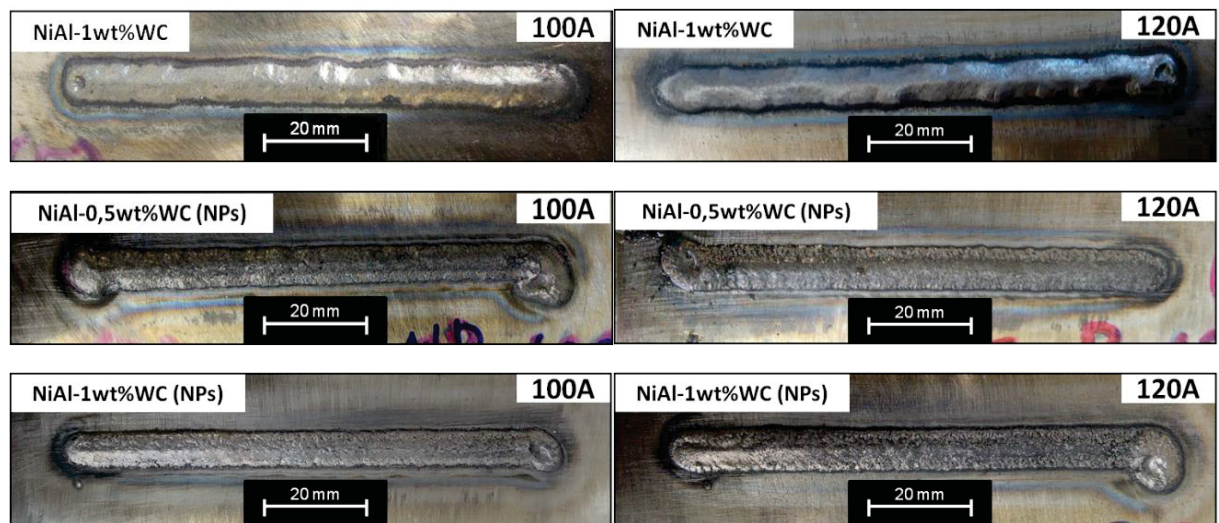


Fonte: O autor (2018)

O aspecto macroscópico dos cordões foi inspecionado quanto a presença de defeitos ou alterações resultantes da adição de partículas de reforço na matriz. Para todas as composições e correntes de deposição usadas se obtiveram cordões contínuos e sem porosidade ou respingos. Efetuou-se ensaio de Líquido Penetrante em todos os depósitos, confirmando o processamento de cordões livres de trincas. Este resultado concorda com os resultados reportados por Brunetti (2012) que descreveu que os cordões com composições de 80wt%Ni-Al (64,8at%Ni-Al) depositados sobre substratos de aço AISI 304, não apresentaram trincas para as correntes de deposição na faixa entre 80 e 150 A. A figura 27 mostra o aspecto geral dos revestimentos na condição “como depositados”.

Figura 27 - Revestimentos depositados por PTA, sobre substratos de aço inox. AISI 304, com correntes de deposição de 100 A e 120 A e diferentes teores de reforço (WC).

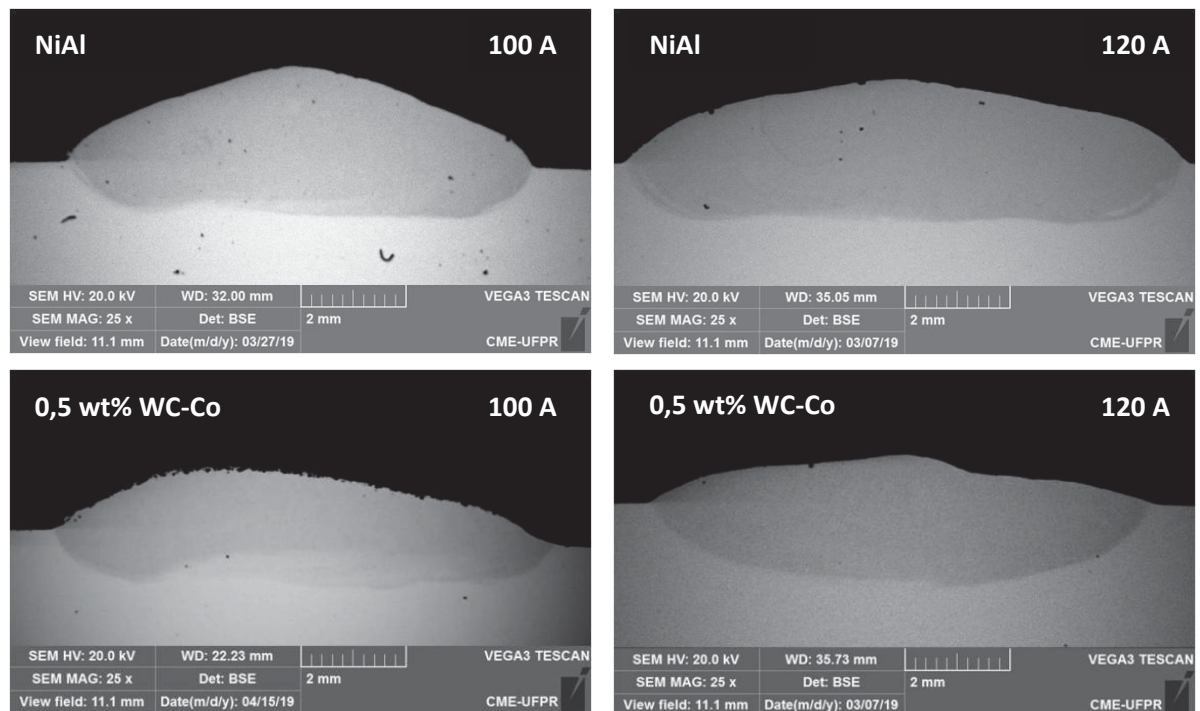


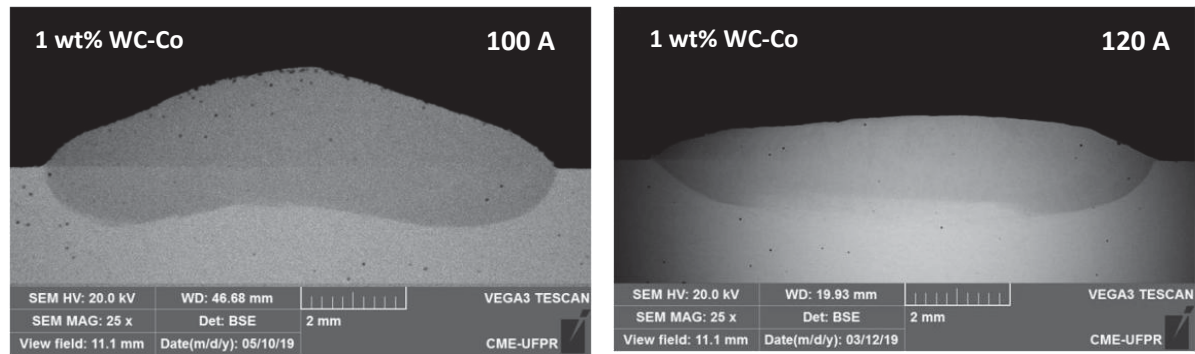


Fonte: O autor (2018)

A seção transversal dos revestimentos depositados mostrou o impacto da adição de partículas, micro e nanopartículas de reforço e efeito da corrente de deposição (Figura 28, Tabela 12, Figura 29 e Tabela 13).

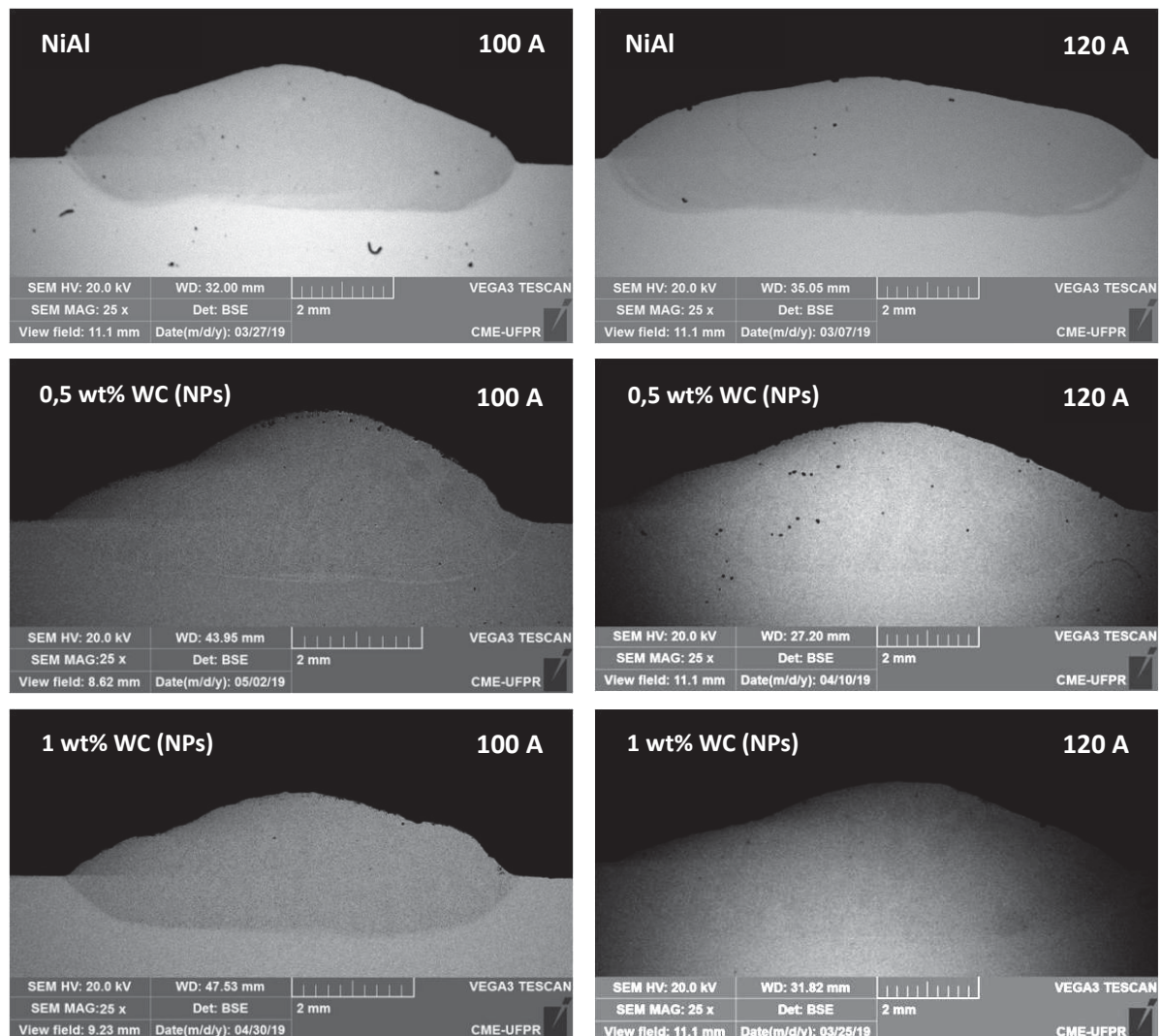
Figura 28 - Seção transversal dos cordões reforçados com micropartículas de WC-Co (0wt%, 0,5wt% e 1wt%) em função da corrente de deposição de 100 A e 120 A





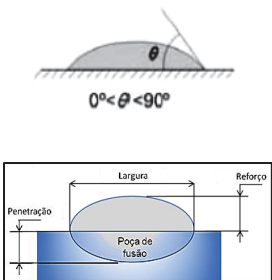
Fonte: O autor (2019)

Figura 29 - Seção transversal dos cordões reforçados com nanopartículas de WC (0wt%, 0,5wt% e 1wt%) em função da corrente de deposição de 100 A e 120 A



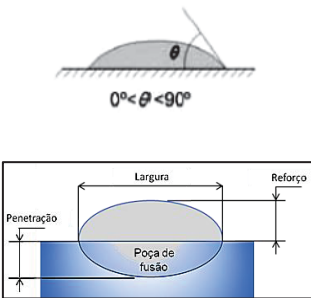
Fonte: O autor (2019)

Tabela 12 - Dimensões e ângulo de molhamento da seção transversal dos cordões reforçados com micropartículas de WC-Co (100 A e 120 A)

Revestimentos	Largura (mm)	Reforço (mm)	θ (Esquerda)	θ (Direita)	
NiAl (100 A)	9	1,88	53 ⁰	60 ⁰	
0,5wt% WC-Co (100 A)	9,5	1,40	31 ⁰	28 ⁰	
1wt% WC-Co (100 A)	9,6	1,84	52 ⁰	46 ⁰	
NiAl (120 A)	10,8	1,70	40 ⁰	48 ⁰	
0,5wt% WC-Co (120 A)	9,7	0,98	31 ⁰	23 ⁰	
1wt% WC-Co (120 A)	9,7	0,94	30 ⁰	28 ⁰	

Fonte: O autor (2019)

Tabela 13 - Dimensões e ângulo de molhamento (θ) da seção transversal dos cordões reforçados com Nanopartículas de WC (100 A e 120 A)

Revestimento	Largura (mm)	Reforço (mm)	θ (Esquerda)	θ (Direita)	
NiAl (100 A)	9	1,88	53 ⁰	60 ⁰	
0,5wt% WC(NPs) (100 A)	7,46	1,76	37 ⁰	36 ⁰	
1wt% WC(NPs) (100 A)	7,52	1,42	31 ⁰	27 ⁰	
NiAl (120 A)	10,80	1,70	40 ⁰	48 ⁰	
0,5wt% WC(NPs) (120 A)	10,07	1,74	29 ⁰	32 ⁰	
1wt% WC(NPs) (120 A)	10,16	1,72	24 ⁰	33 ⁰	

Fonte: O autor (2019)

Quando a corrente de deposição é maior, aumenta a interação do arco com o substrato e misturas de pós, o resultado são cordões mais largos e com menor reforço como já foi descrito por outros pesquisadores (BENEGRA, 2010). O ângulo de molhamento também muda com a corrente de deposição, devido à elevação da temperatura da poça de fusão que diminui a tensão superficial resultando em menores ângulos de molhamento, como já destacado por Brunetti (2012). Na presente investigação, estes fenômenos ocorrem em revestimentos sem reforço e com reforços de WC-Co e WC (NPs), confirmando que a adição de carbeto na forma de micro ou nano altera as características do metal líquido na poça de fusão.

A adição de micropartículas gera um aumento da largura dos cordões após processamento com 100 A, mas o aumento da corrente de deposição para 120 A resulta em redução da largura. Igualmente o reforço diminuiu nos revestimentos compósitos processados com a maior intensidade de corrente. Em contraste, o

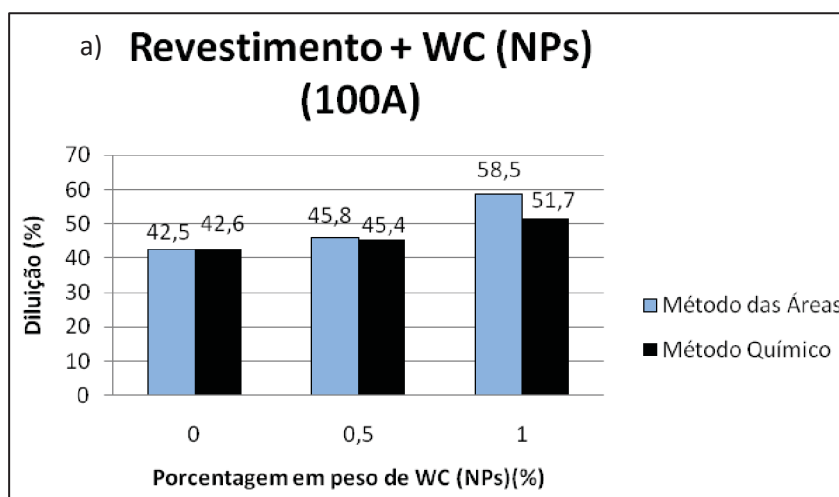
processamento de revestimentos de nanocompósitos sempre resulta em diminuição de largura dos revestimentos independente da corrente de deposição. Já o reforço, para a corrente de deposição de 100 A, exibe uma diminuição significativa com o aumento da quantidade de nanopartículas na mistura depositada. Para a maior intensidade de corrente utilizada (120 A) não se identifica um efeito significativo da quantidade de nanopartículas na mistura depositada no reforço dos revestimentos.

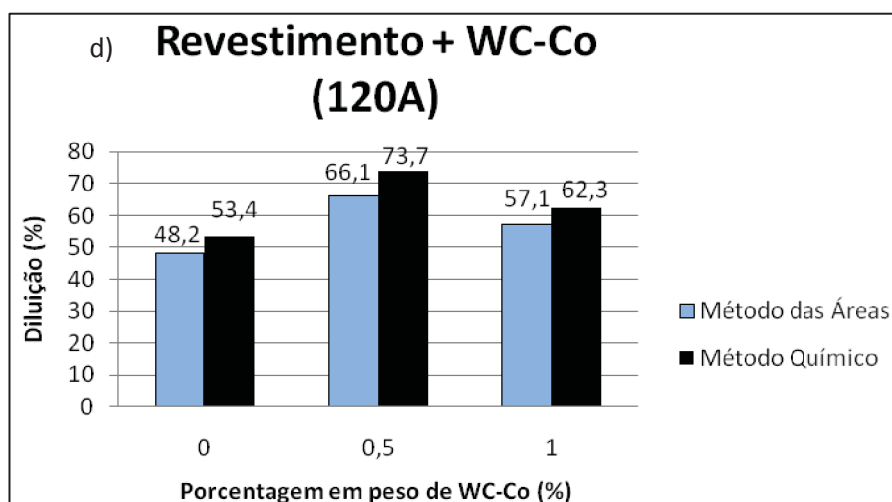
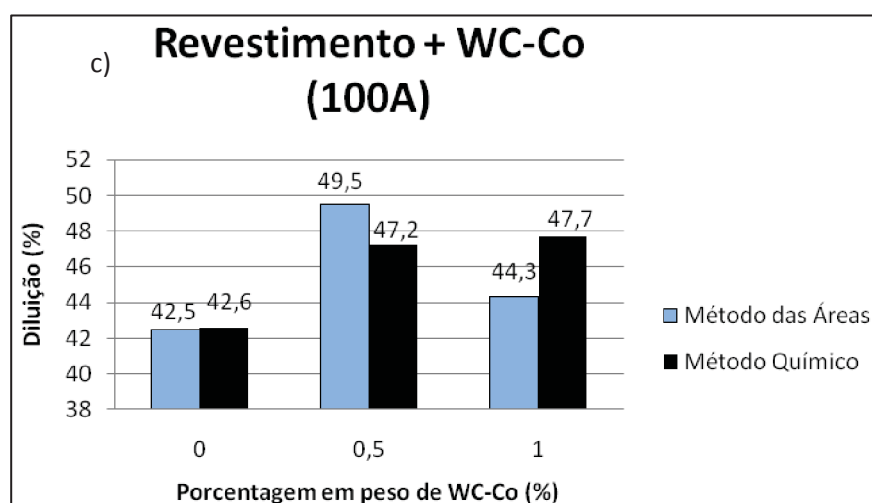
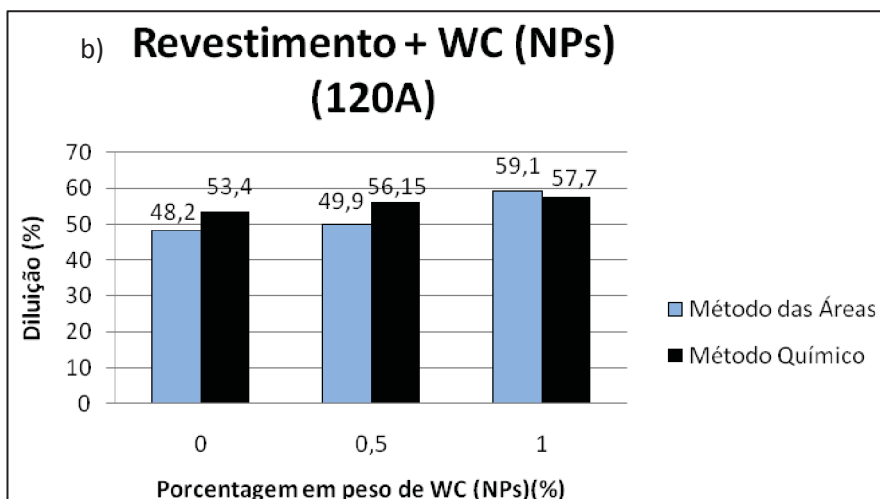
O aumento do teor de partículas de reforço fez o ângulo de molhamento diminuir, sugerindo aumento da temperatura na poça de fusão e consequentemente a diminuição da tensão superficial, tanto com a adição de WC-Co quanto WC (NPs). Estas variações podem ser identificadas também na diluição dos revestimentos.

Os valores medidos para a diluição dos revestimentos processados com misturas de pós de Ni e Al são consistentes com aqueles apresentados na literatura. Brunetti (2012), utilizando o método químico, reportou aumento de 30% para 45% quando incrementou a corrente de 100 A para 120 A, usando parâmetros de deposição similares aos do presente trabalho. Este incremento é atribuído ao maior aporte térmico que representa o processamento com uma corrente maior, corroborando o trabalho de Deuis *et al.* (1998), que identificou que os principais fatores que influenciam a diluição são o fluxo de gás plasma, a taxa de alimentação do pó e a corrente de deposição.

A diluição dos revestimentos sem partículas de reforço é sempre menor que os revestimentos com reforço, independentemente da corrente de deposição utilizada (Figura 30).

Figura 30 - Porcentagem de diluição versus porcentagem de adição de WC como reforço para as duas correntes de deposição: a) Nanopartículas de WC (100 A); b) Nanopartículas de WC (120 A); c) WC-Co (100 A); d) WC-Co (120 A).





Fonte: O autor (2019)

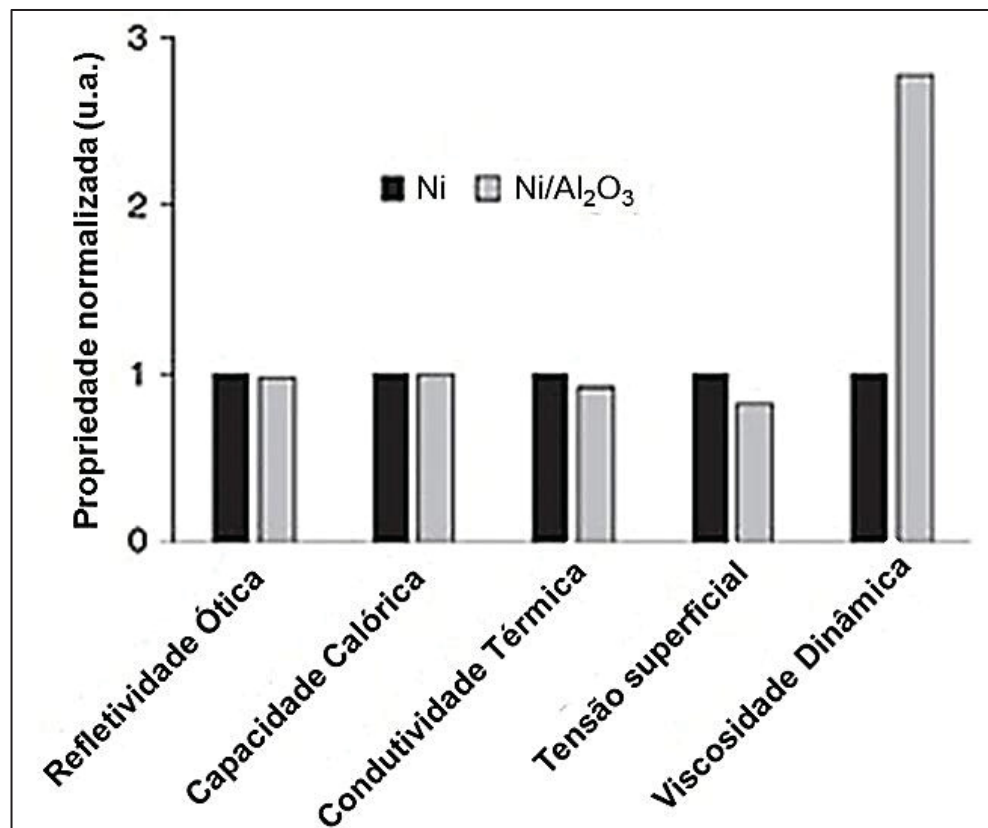
Independentemente da corrente de deposição, os resultados observados sugerem, que um aumento na quantidade de nanopartículas leva a uma maior interação com o substrato, manifestado no incremento da diluição. Este comportamento pode ser explicado pelas alterações nas propriedades termo-físicas

(como condutividade térmica, capacidade calorífica e tensão superficial) do metal líquido quando as misturas são reforçadas com nanopartículas. O impacto da adição de nanopartículas na poça de fusão foi recentemente estudado por Ma *et al.* (2017).

Os autores compararam revestimentos com matriz de Ni reforçados com nanopartículas de Al_2O_3 (50 nm) e revestimentos Ni sem reforço, processados por soldagem a laser. O resultado foi aumento da poça de fusão (zona fundida) em 67% e diminuição da zona termicamente afetada (ZTA) com a adição de NPs. Os autores destacam como a condutividade térmica e a tensão superficial foram reduzidas com a adição de Al_2O_3 (NPs), enquanto a viscosidade aumentou (Figura 31).

Os autores afirmam que a temperatura superficial e interna do revestimento com NPs é maior que a do revestimento sem NPs, indicando uma maior temperatura na poça de fusão e maior penetração no substrato com a adição de NPs. Esse aumento da temperatura é consequência da redução na condutividade térmica observada, que diminuiu o vazamento de calor para o substrato e permitiu sua acumulação.

Figura 31 - Mudanças nas propriedades termofísicas com a adição de Al_2O_3 (NPs) em uma matriz de Ni.



Fonte: adaptado de Ma *et al.* (2017)

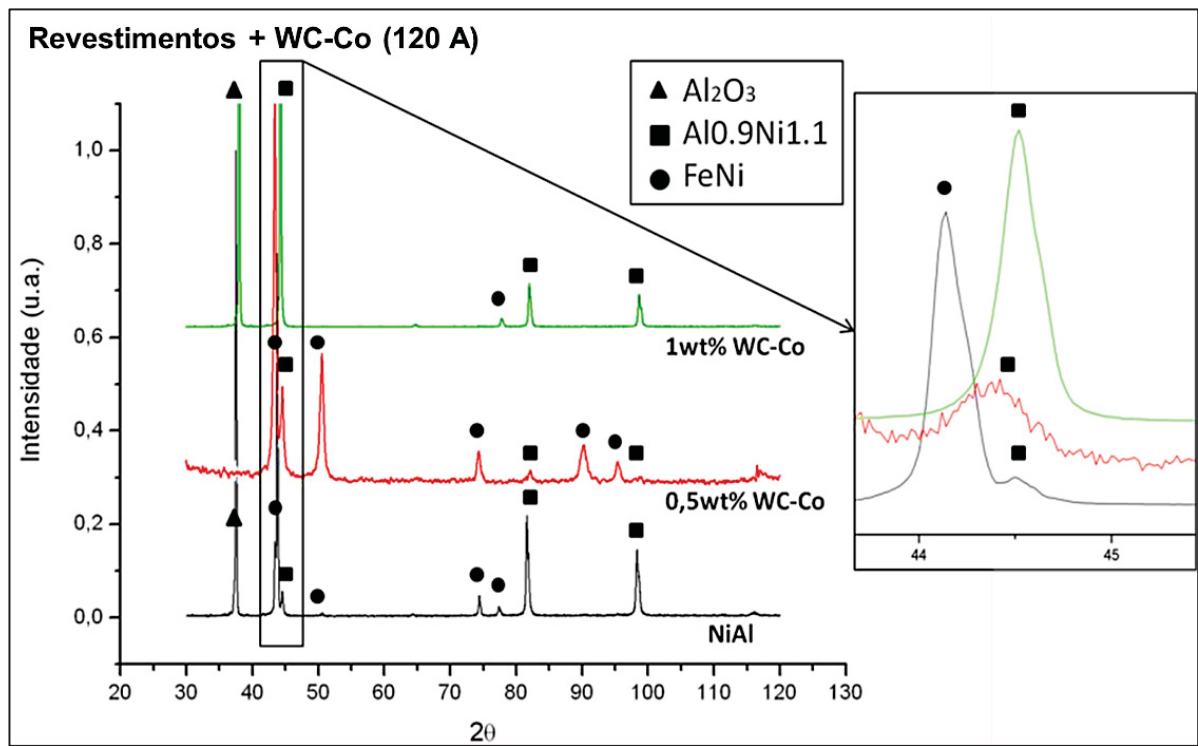
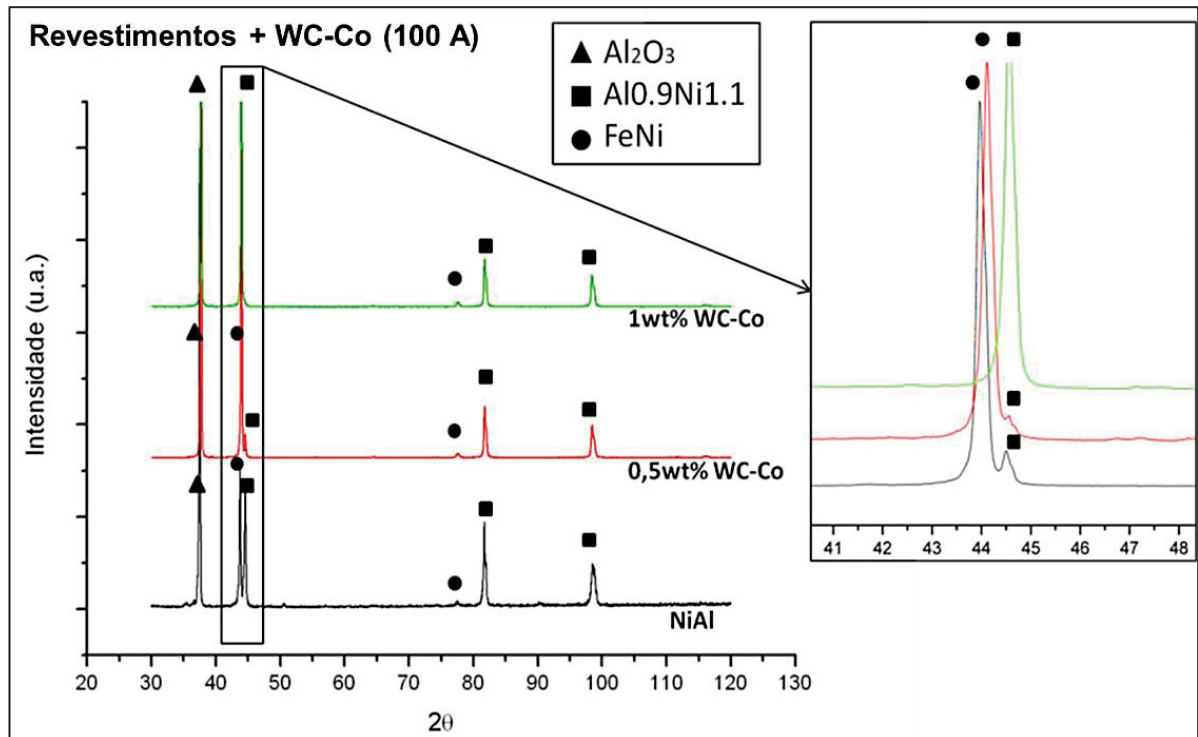
Este comportamento contrasta com aquele apresentado pelos revestimentos reforçados por micropartículas, que exibe seu pico de diluição para a quantidade de 0,5wt% WC-Co. Uma possível explicação para esse pico de diluição pode ser conseguida extrapolando o no modelo físico explicado por Almeida *et al.* (2011), sobre o movimento convectivo do metal líquido. Nesse modelo existe um movimento convectivo do metal fundido líquido na poça de fusão para trás da tocha. As micropartículas de WC-Co são transportadas nestes movimentos, atuando como agentes de “escavação” no substrato. Uma maior quantidade de micropartículas WC-Co poderia estar limitando estes movimentos convectivos, tendo como consequência menor penetração no substrato por um efeito *Slurry* quando se tem uma maior quantidade de partículas de WC-Co.

5.2. SÍNTESE *IN-SITU* DURANTE O PROCESSAMENTO DOS REVESTIMENTOS

A análise das fases presentes nos revestimentos permite acessar o impacto das partículas de reforço na síntese dos aluminetos de Níquel e em consequência nas características dos revestimentos reforçados com micropartículas (WC-Co) e com nanopartículas de WC.

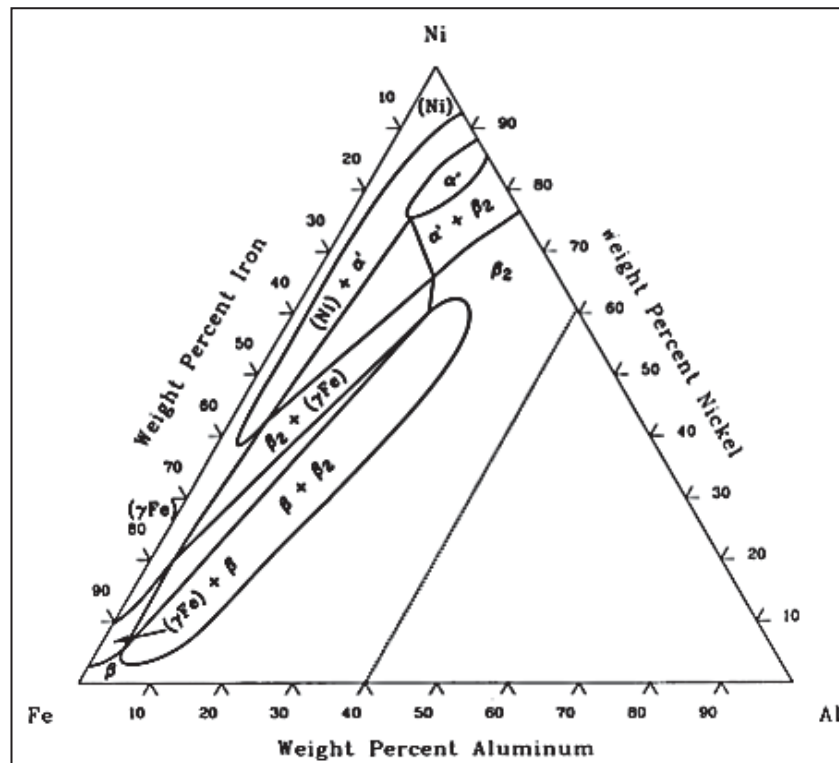
O processamento de misturas de pós reforçadas com micropartículas de WC-Co para as duas correntes de deposição usadas (100 A e 120 A) confirma o desenvolvimento *in-situ* da fase ordenada β -NiAl (Al_{0,9}Ni_{1,1}), figura 32. Também está presente a fase austenítica γ -FeNi associada à interação com o substrato de aço AISI 304. A presença do alumineto e da fase austenítica está de acordo com os resultados obtidos por Brunetti (2012) e Almeida *et al.* (2011) em suas pesquisas sobre revestimentos de aluminetos. Almeida *et al.* (2011), destacam que a formação *in-situ* do Intermetálico NiAl era esperada de acordo com o diagrama de fase ternário Ni-Al-Fe, a seção isotérmica a 750 °C (Figura 33) que mostra a presença o composto B2 NiAl para quase todas as composições. Já para ligas com teor de Al menor a 10wt%, Almeida *et al.* (2011) não reportou a presença de β -NiAl e sim de γ -FeNi e Ni₃Al. É importante destacar que a adição de micropartículas de WC-Co não comprometeu a síntese *in-situ* dos aluminetos.

Figura 32 - Análise de DRX dos revestimentos reforçados com WC-Co para as correntes de deposição 100 A e 120 A.



Fonte: O autor (2019)

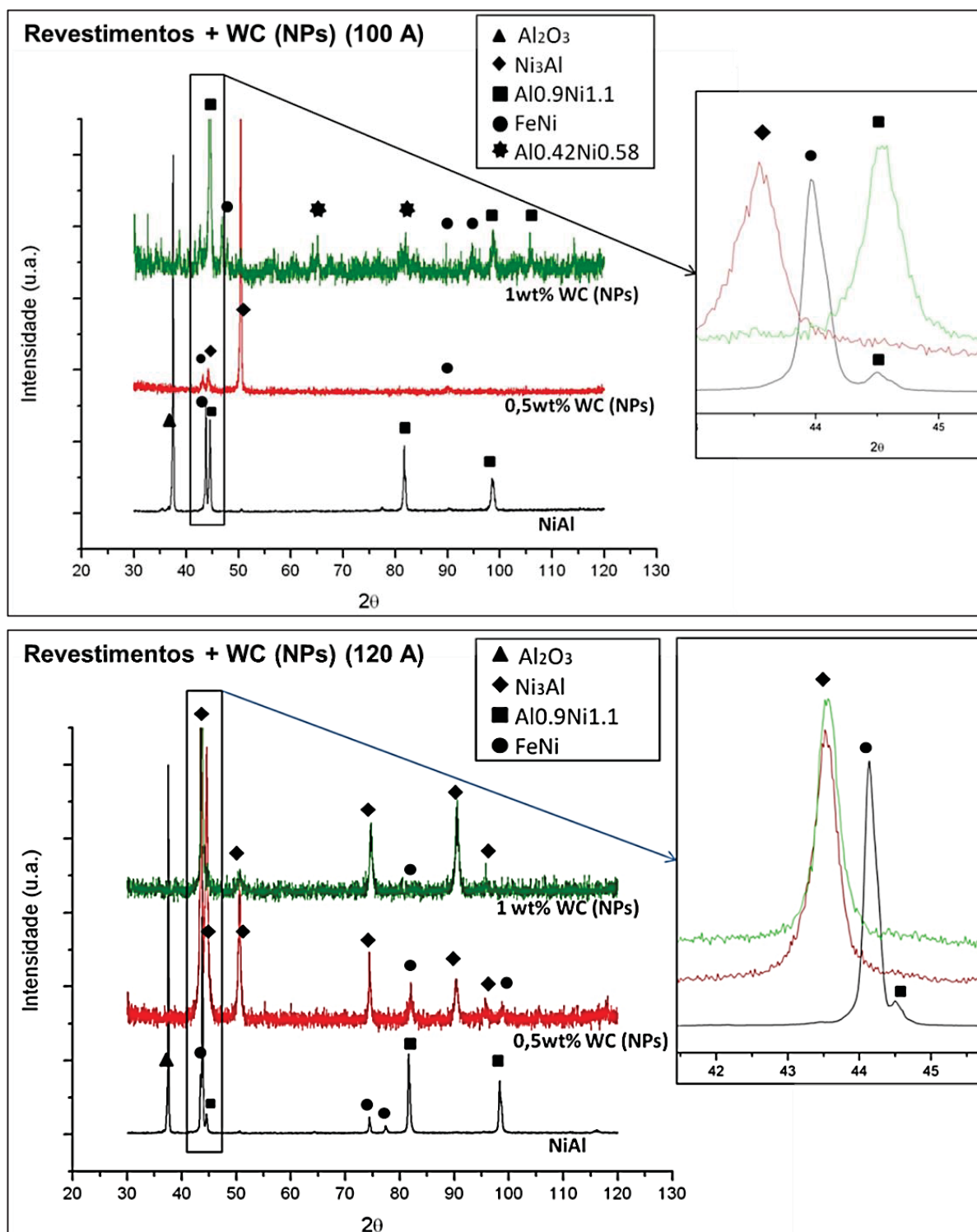
Figura 33 - Diagrama de Fase Ternário do sistema Al-Fe-Ni para a isoterma 750 °C



Fonte: Raynor e Rivlin (1988)

O processamento de misturas de pós com adição de nanopartículas de WC teve resultados completamente diferentes. A síntese dos aluminetos é influenciada pelo teor de nanopartículas e a corrente de deposição utilizada. A adição de nanopartículas à mistura de pós resulta em revestimentos com características diferenciadas daqueles que usaram a mistura com micropartículas. Nos revestimentos com 1wt% de WC (NPs), depositados com 100 A (Figura 34-a), são identificadas variações da fase β -NiAl com diferentes teores de Ni. Em contraste, o revestimento reforçado com 0,5wt% WC (NPS) apresentou apenas a fase intermetálica Ni_3Al . Um aumento na corrente de deposição para 120 A gerou mudanças significativas nos revestimentos, Figura 34-b, e se identifica a fase intermetálica Ni_3Al e a fase γ -FeNi.

Figura 34 - Análise de DRX dos revestimentos reforçados com WC (NPs) para as correntes de deposição 100 A e 120 A.



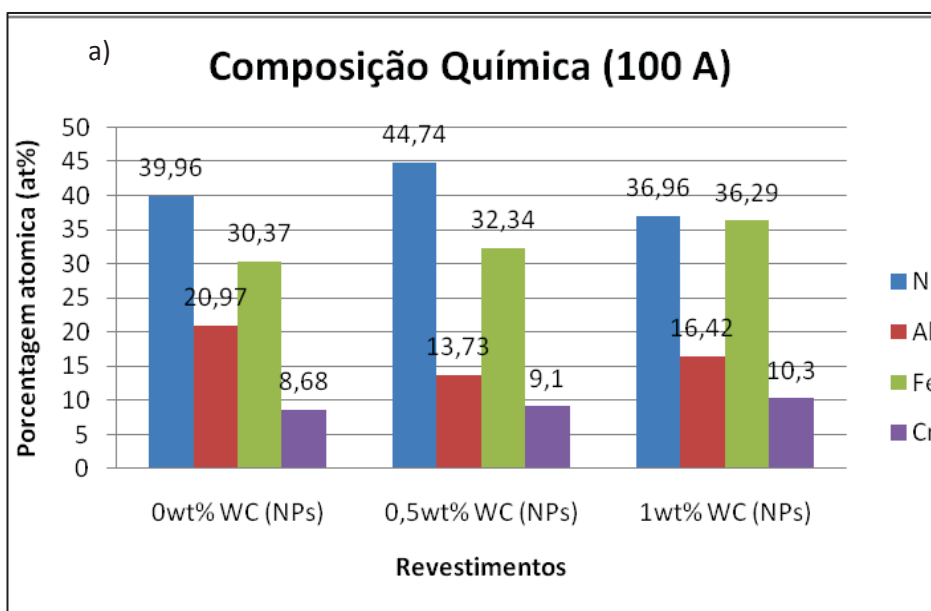
Fonte: O autor (2019)

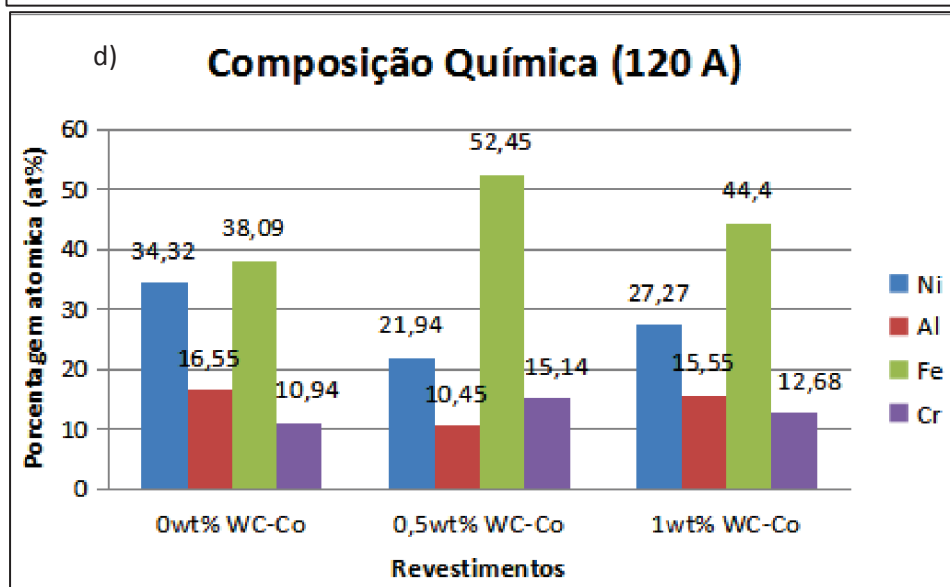
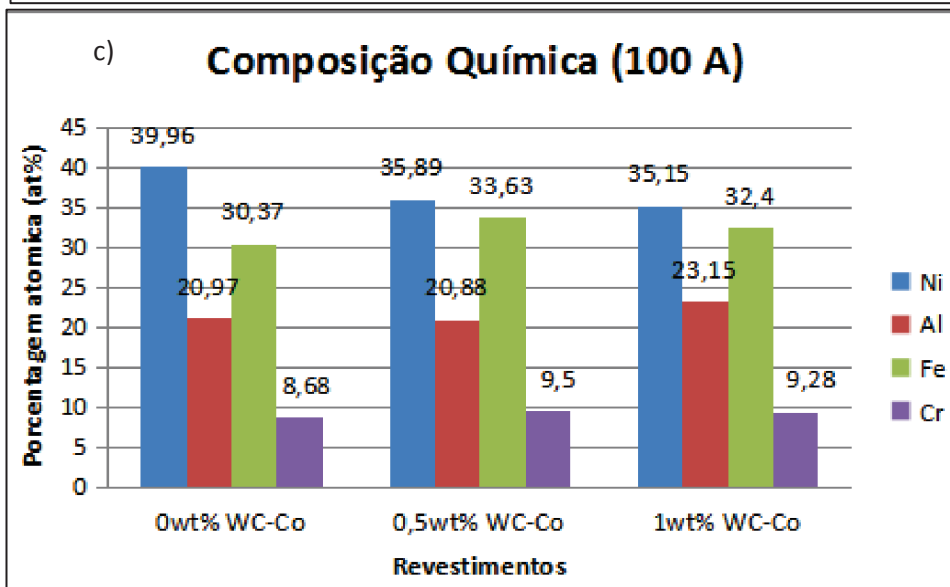
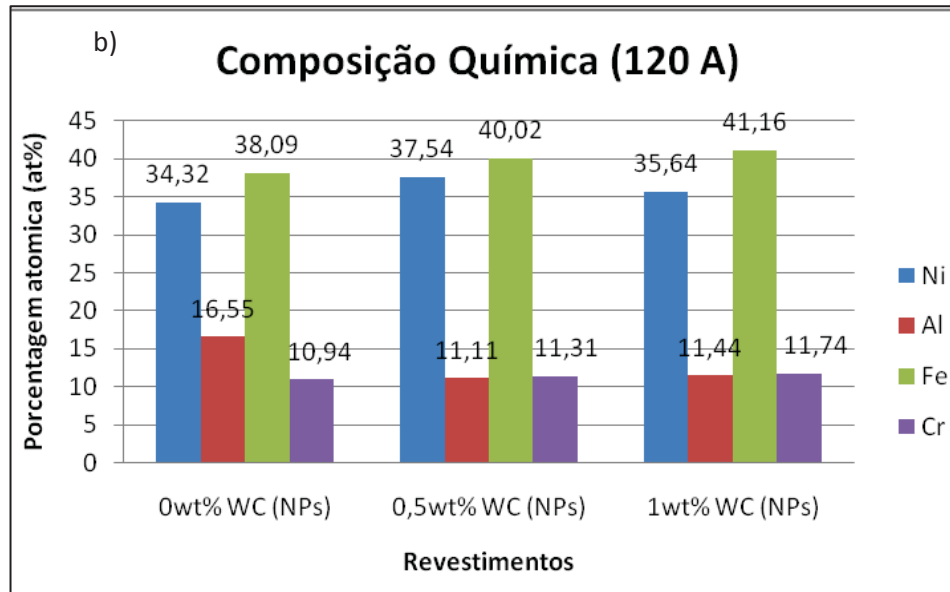
Da mesma forma que os revestimentos reforçados com micropartículas de WC-Co, os revestimentos com nanopartículas de WC tiveram presença da fase austenítica $\gamma\text{-FeNi}$ devido à forte interação com o substrato que é rico em Fe e Cr,

como já destacado, pela diluição. A interação com o substrato é confirmada pela análise de composição química dos revestimentos, Figura 35, que destaca a influência da corrente de deposição na quantidade de elementos do substrato (Fe e Cr) nos revestimentos, sendo estes maiores nos revestimentos depositados com 120 A, em comparação com os depositados com 100 A.

A presença de aluminetos mais ricos em Ni como Ni_3Al e $\text{Al}_{0,42}\text{Ni}_{0,58}$ nos revestimentos depositados com WC (NPs), pode ser associado ao método de transporte das nanopartículas. Considerando a diferença de densidades entre o Ni e o Al, se selecionaram apenas as partículas de Ni para o transporte das nanopartículas. Na síntese de aluminetos de níquel a partir da fusão dos pós elementares, a interdifusão acontece muito rapidamente quando os elementos estão na fase líquida. Considerando que as partículas de Ni estarão envolvidas em um filme líquido de WC, consequência do menor ponto de fusão das nanopartículas, a reação entre o Ni e o Al poderia ter sido retardada, sendo comprometida já na fase líquida (GERMAN E IACOCCA, 1996).

Figura 35 - Composição química por EDS dos revestimentos depositados. a) Reforçado com NPs (100 A); b) Reforçado com NPs (120 A); c) Reforçado com Micropartículas de WC-Co (100 A); d) Reforçado com Micropartículas de WC-Co (120 A).





Fonte: O autor (2019)

A Tabela 14 mostra a relação Ni/Al em porcentagem atômica (at%), calculada a partir dos dados da Figura 35, revelando que as NPs impactam a relação Ni/Al: a adição de NPs resulta em uma perda significativa no teor de Al, responsável pelo aumento da relação Ni/Al. Observa-se que a maior intensidade de corrente usada na deposição resultou em maiores perdas e que são observadas oscilações na relação Ni/Al em função da quantidade de nanopartículas adicionadas à mistura de pós. A mesma tabela mostra que este comportamento não se repete nas amostras reforçadas com micropartículas de WC-Co, o que poderia explicar a síntese completa do NiAl nos revestimentos reforçados com micropartículas.

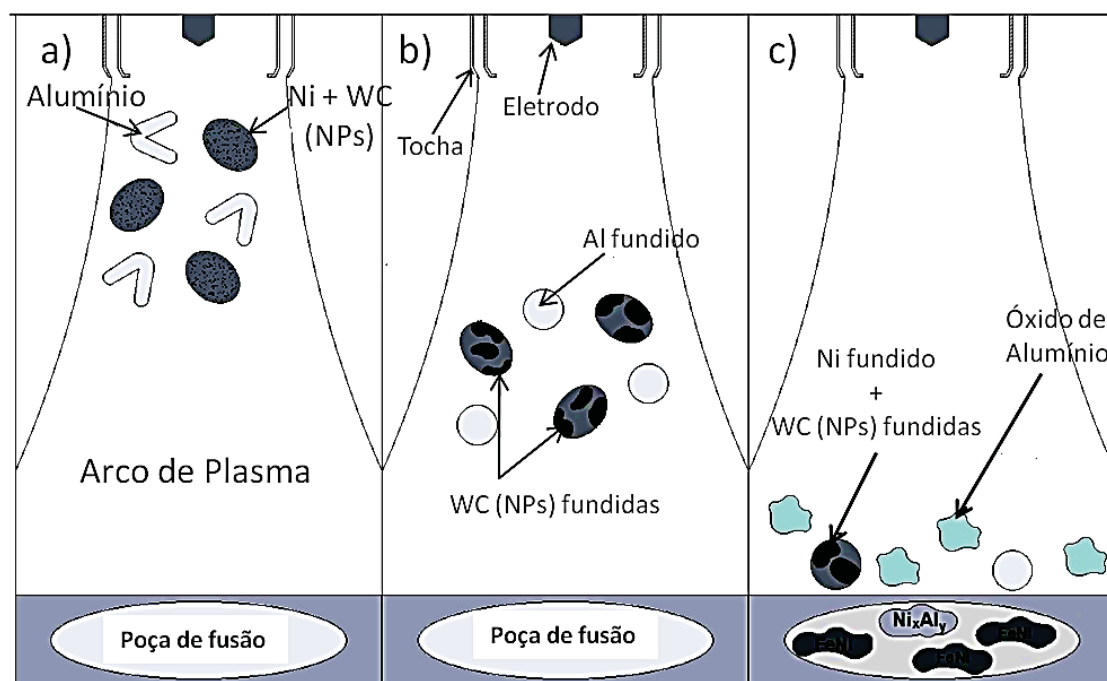
Tabela 14 - Relação Ni/Al (at%) dos revestimentos reforçados com WC (NPs)

Corrente de deposição: 100 A		Corrente de deposição: 120 A	
Revestimento	Ni/Al (%at / %at)	Revestimento	Ni/Al (%at / %at)
Sem reforço	1,90	Sem reforço	2,07
0,5 wt% WC (NPs)	3,25	0,5 wt% WC (NPs)	3,30
1 wt% WC (NPs)	2,25	1 wt% WC	3,11
0,5 wt% WC-Co (Micropartículas)	1,71	0,5 wt% WC-Co	2,09
1 wt% WC-Co (Micropartículas)	1,51	1 wt% WC-Co	1,75

Fonte: O autor (2019)

A perda de Al pode acontecer durante a interação entre o arco de plasma e os pós da mistura depositada (ALMEIDA *et al.*, 2011). Em particular, a maior perda de Al nas misturas com nanopartículas pode ser associada à preparação de pós. Nesta etapa, as nanopartículas aderem à superfície dos grãos de Ni que posteriormente são misturados com grãos de Al. As nanopartículas NPs de WC são transportadas na superfície dos grãos de Ni através do arco de plasma para a poça de fusão no substrato como representado esquematicamente na Figura 36-a. Na interação do arco de plasma, os grãos são fundidos e ocorre a formação de um filme de WC (NPs) (Figura 36-b). Na medida em que a fusão ocorre, o filme de WC (NPs) em torno dos grãos de Ni atua como uma barreira à interdifusão entre Ni e Al (Figura 36-c), disponibilizando mais Ni para interagir com o substrato para formar a fase austenítica FeNi,

Figura 36 - Representação da deposição por PTA a partir de pós elementares de Ni, Al e WC (NPs).



Fonte: O autor (2019)

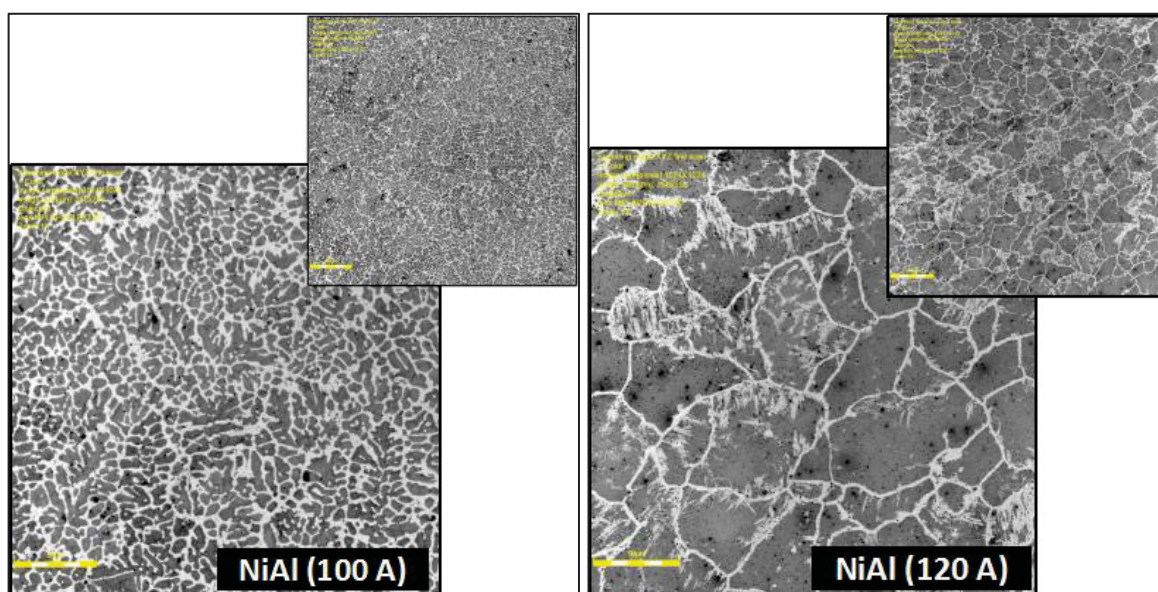
Trabalhos anteriores mostraram que a perda de Al pode chegar a 50% do teor da mistura e compromete a síntese do composto $NiAl$ durante a deposição de misturas de pós (ALMEIDA *et al.*, 2011). Em consequência, Al fica livre para outras interações nomeadamente com oxigênio e até mesmo com o arco (Figura 36-c), podendo ocorrer evaporação. Este conjunto de eventos leva ao comprometimento da relação Ni/Al necessária para a síntese do $NiAl$. Em paralelo, maior teor de Ni chega na poça de fusão e está disponível para interagir com o substrato para formar a fase austenítica $FeNi$. A confirmar esta hipótese, é importante considerar que o calor liberado durante a síntese (síntese exotérmica com entalpia de formação negativa) depende da fase intermetálica que se forma e da quantidade dessa fase, conforme já destacado por Benegra (2010).

5.3. MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS.

Um dos fatores mais importantes no controle das propriedades dos revestimentos é o conhecimento da microestrutura, que ilustra a distribuição das fases e em consequência permite prever impactos nas propriedades. A Figura 37 mostra a microestrutura da seção transversal dos revestimentos processados sem

adição de partículas, ou seja, apenas utilizando a mistura de pós de Ni e de Al. Observa-se que a corrente de deposição teve uma importância significativa no desenvolvimento da microestrutura, dado que todos os outros parâmetros de deposição e as composições das amostras foram mantidos constantes. O revestimento depositado com 100 A desenvolveu uma estrutura dendrítica, enquanto o revestimento depositado com 120 A desenvolveu uma estrutura colunar. A diferença nas microestruturas sugere que o super-resfriamento constitucional é preponderante no processamento com 100 A e que ao aumentar a corrente, uma maior quantidade de composto intermetálico deve estar se formando, o que resulta em um aumento da temperatura na frente da interfase sólido-líquido, associada às reações exotérmicas, resultando na estrutura celular (BRUNETTI, 2012).

Figura 37 - Imagens da microestrutura da seção transversal dos revestimentos sem reforços para as correntes de deposição de 100 A e 120 A (ampliação: 20x e 50x).



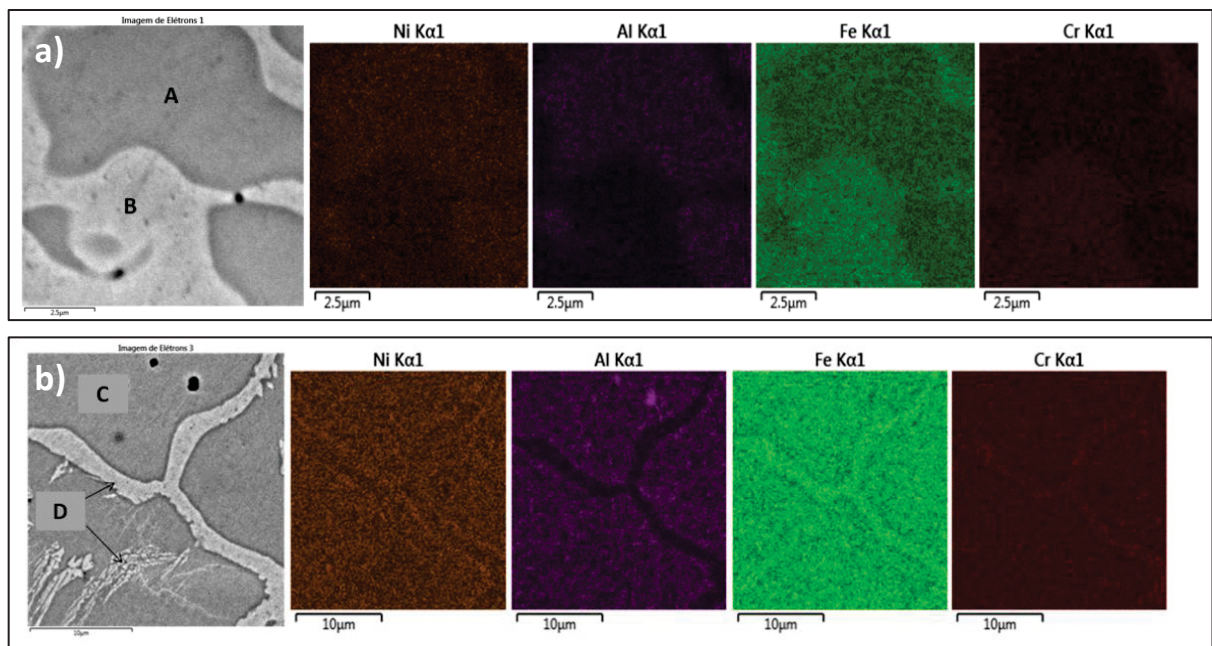
Fonte: O autor (2019)

Brunetti (2012) obteve microestruturas similares ao depositar revestimentos de matriz NiAl por PTA, com composição igual à do presente trabalho, sobre substratos de aço AISI 304 para a corrente de deposição de 100 A onde resultaram revestimentos com estruturas dendríticas. Porém, para a corrente de deposição de 120 A obteve estrutura dendrítica enquanto no presente trabalho a estrutura passou a ser colunar com essa corrente.

A distribuição de fases na microestrutura é melhor compreendida com ajuda dos mapas de composição e análise química pontual por EDS, Tabela 15. A figura

38-a mostra o mapa de composição química por EDS do revestimento sem reforço (100 A). A concentração de Al e de Ni na região dendrítica (letra “A”), indica dendritas do alumineto NiAl (fase β), enquanto a região interdendrítica, “B”, rica em Fe concentra a fase austenítica γ -FeNi, consistente nos relatos de Benegra e Rosario Ribas (2013) no processamento por PTA de revestimentos intermetálicos NiCrAlC sobre substratos de aço inoxidável AISI 316.

Figura 38 - Mapas de Composição química da microestrutura dos revestimentos sem reforço, para as correntes de deposição a) 100 A; b) 120 A.



Fonte: O Autor

Tabela 15 - Composição química por EDS das diferentes regiões da microestrutura dos revestimentos (at%).

Revestimento	Região	Ni	Al	Fe	Cr
NiAl (100 A)	A	39,41	23,30	29,48	7,80
	B	34,87	12,40	40,84	11,89
NiAl (120 A)	C	34,35	17,12	37,68	10,85
	D	32,62	10,70	43,05	13,63

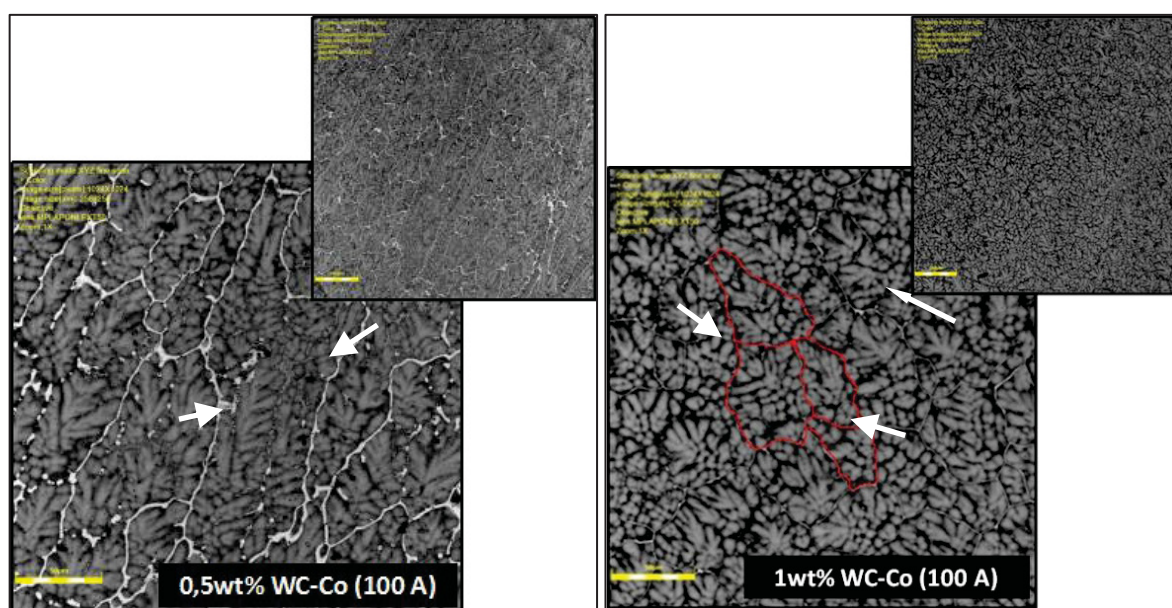
Fonte: O autor (2019)

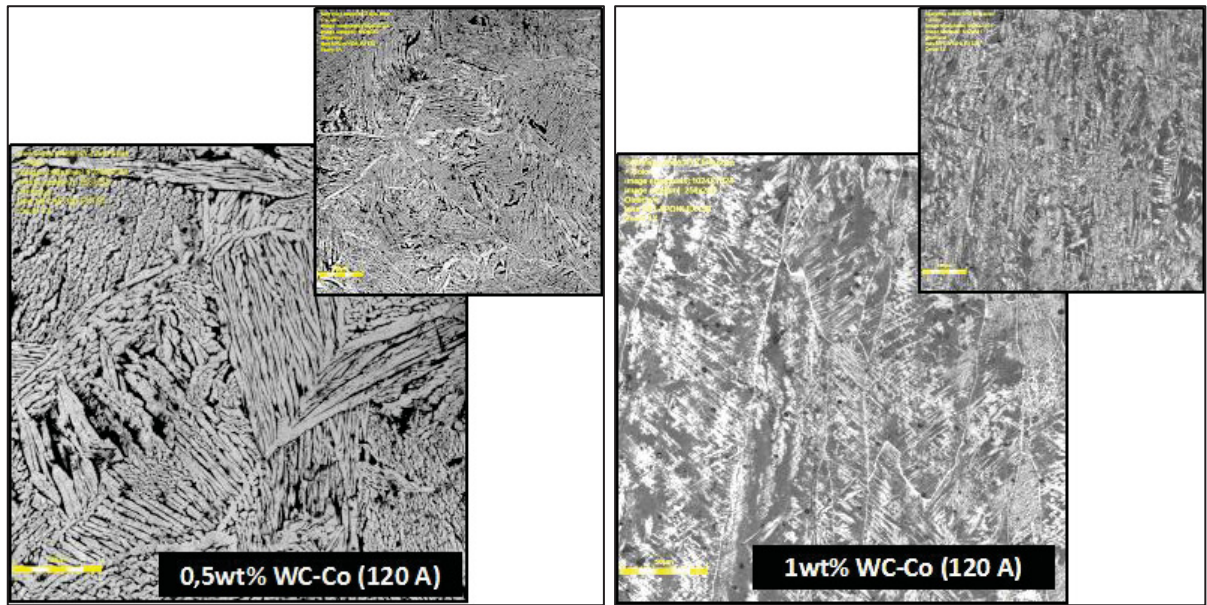
O revestimento processado com 120 A, Figura 38-b e Tabela 15, exibe grãos colunares do intermetálico NiAl com Fe em solução sólida, região “C”, enquanto que no contorno de grão se identifica segregação de Fe e Cr (“D”). Em relação aos revestimentos de NiAl, Brunetti (2012) aponta que o alto conteúdo de Fe e Cr

poderiam ser indicativo da presença de intermetálicos complexos como $[\text{Fe}, \text{Al}] \text{Ni}$ (átomos de Fe ocupando posições no reticulado do Ni) e $\text{Al} [\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}]$ (átomos de Fe ocupando posições no reticulado do Al). Munroe *et al.* (2002) verificaram que mesmo para porcentagens da ordem de 40at% de Fe a estrutura do intermetálico NiAl se manteve ordenada.

A adição de micropartículas de WC-Co altera a microestrutura dos revestimentos (figura 39, figura 40 e Tabela 16). Para as menores intensidades de corrente (100 A) são observadas estruturas dendríticas no interior dos grãos sendo que os contornos de grão são mais marcados nos revestimentos processados com as misturas contendo 0,5wt% WC-Co. A distribuição dos elementos de liga acompanha o comportamento dos revestimentos sem reforço, com concentração de Fe e Cr nos contornos de grão e dendritas do composto intermetálico NiAl. Não se observam aglomerações de carbetos. Com a adição de 0,5wt% de micropartículas de WC-Co, a dureza média aumenta de 365,2 para 474,5 HV (~30%). Ao aumentar a porcentagem de adição de micropartículas a 1wt% WC-Co, a dureza média apresenta um incremento de 35% em relação ao revestimento sem adição, ao passar de 365,2 para 490,8 HV (Figura 41).

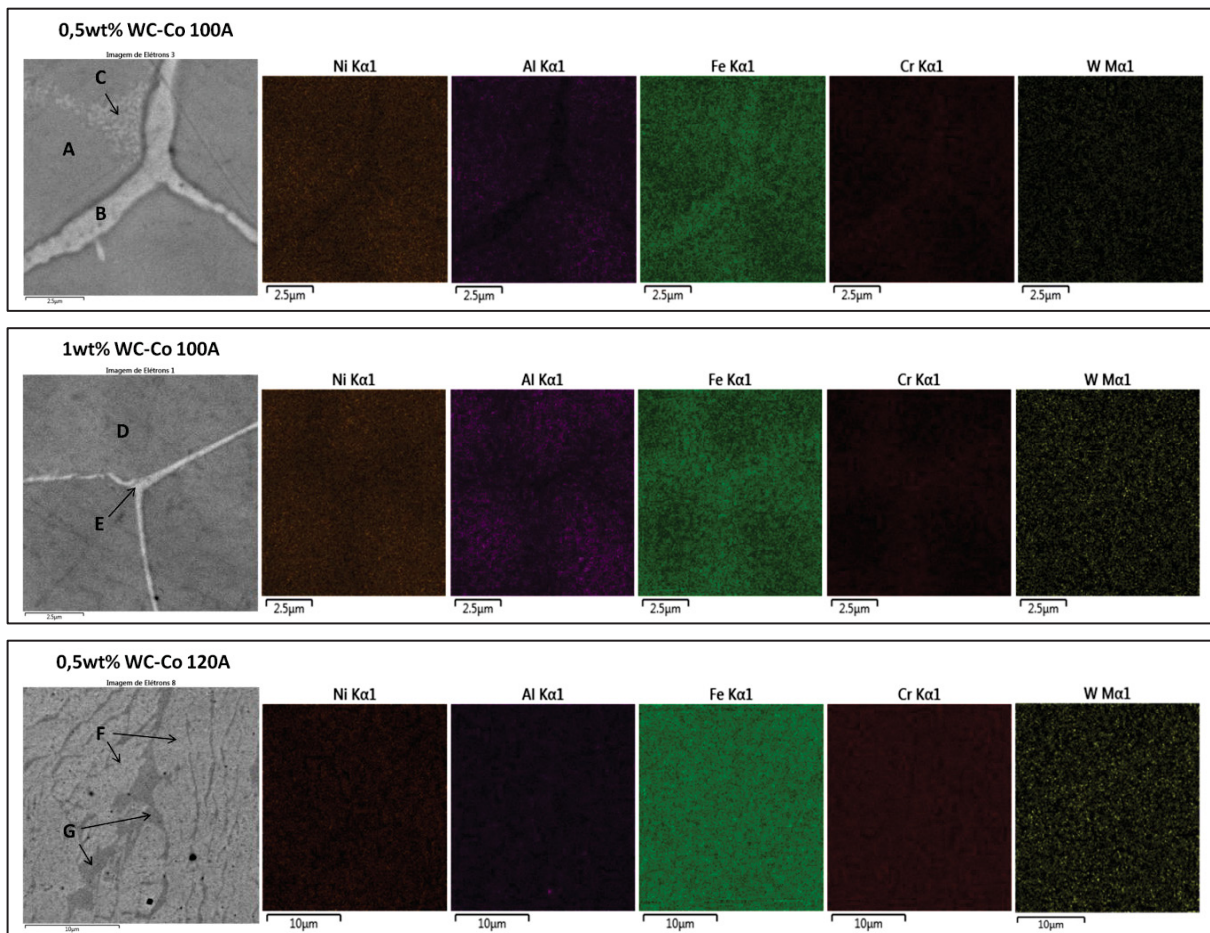
Figura 39 - Microestrutura dos revestimentos sem e com reforço de WC-Co para correntes de deposição de 100 A e 120 A.





Fonte: O autor (2019)

Figura 40 - Mapas de Composição química dos revestimentos reforçados com WC-Co.



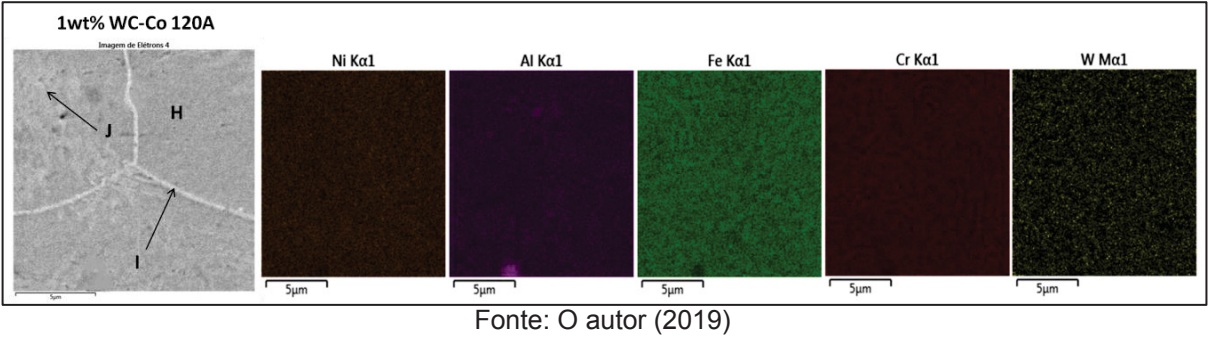
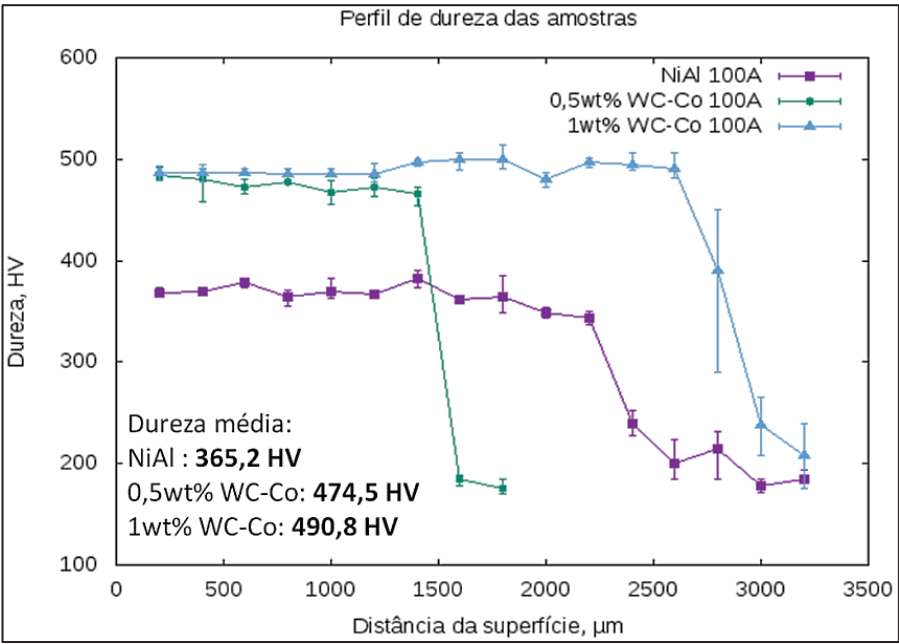


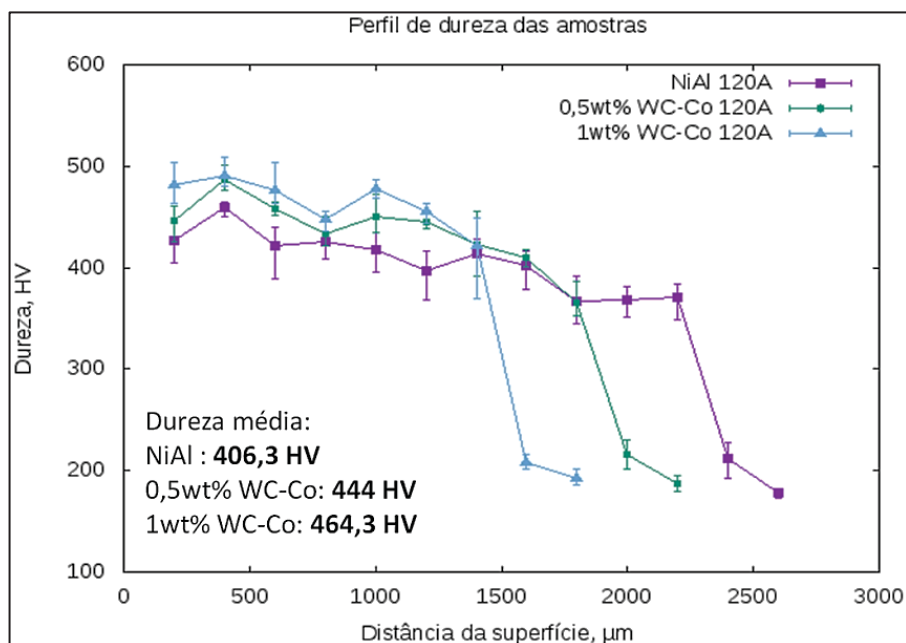
Tabela 16 - EDS pontual (10µm) dos revestimentos reforçados com WC-Co (at%).

Revestimento	Região	Ni	Al	Fe	Cr	W
0,5wt% WC-Co 100 A	A	37.06	21.62	32.06	9.09	0.18
	B	31.14	11.89	42.88	13.81	0.28
	C	32.25	16.12	39.61	11.75	0.27
1 wt% WC-Co 100 A	D	31.43	20.42	36.49	11.45	0.22
	E	29.63	15.31	41.27	13.55	0.25
0,5wt% WC-Co120 A	F	22.60	9.80	52.75	14.76	0.08
	G	20.37	12.62	51.33	15.60	0.07
1 wt% WC-Co 120 A	H	27.55	15.31	44.21	12.84	0.09
	I	26.40	12.11	47.66	13.77	0.06
	J	26.00	13.60	46.50	13.84	0.07

Fonte: O autor (2019)

Figura 41 - Perfil de microdureza dos revestimentos reforçados com micropartículas de WC-Co e sem reforço para as correntes de deposição 100 A e 120 A (como depositadas).





Fonte: O autor (2019)

Um aumento na intensidade de corrente para 120 A, resultou em revestimentos com maior diluição e na formação de estruturas aciculares, com precipitação de fase quase continua nos contornos aparentemente mais rica em Fe. Nos revestimentos processados com 0,5wt% WC-Co a estrutura acicular é mais grosseira que aquela exibida quando da adição de 1wt% WC-Co. Estas características sugerem que o resfriamento no revestimento processado com a mistura mais rica em WC-Co exibiu uma maior taxa de resfriamento apesar da maior concentração de energia na poça de fusão esperada pela maior concentração de partículas cerâmicas. É sugerido que existem dois efeitos competindo na formação destes revestimentos, sobre a composição química da poça de fusão decorrente da dissolução das partículas de carbeto e sobre a taxa de resfriamento decorrente do carácter refratário das partículas adicionadas. Nos revestimentos processados com misturas contendo 0,5wt% WC-Co predomina o impacto do carácter refratário enquanto que nos revestimentos com maior quantidade de carbeto o deslocamento da composição leva a formação de estruturas aciculares mais refinadas esperadas quando a taxa de resfriamento é maior (PORTER; EASTERLING, 1992). Para esta corrente de deposição, a adição de 0,5wt% de micropartículas de WC-Co aumentou a dureza média de 406,3 para 444 HV (~ 9 %); e para 1wt%, a dureza média passou

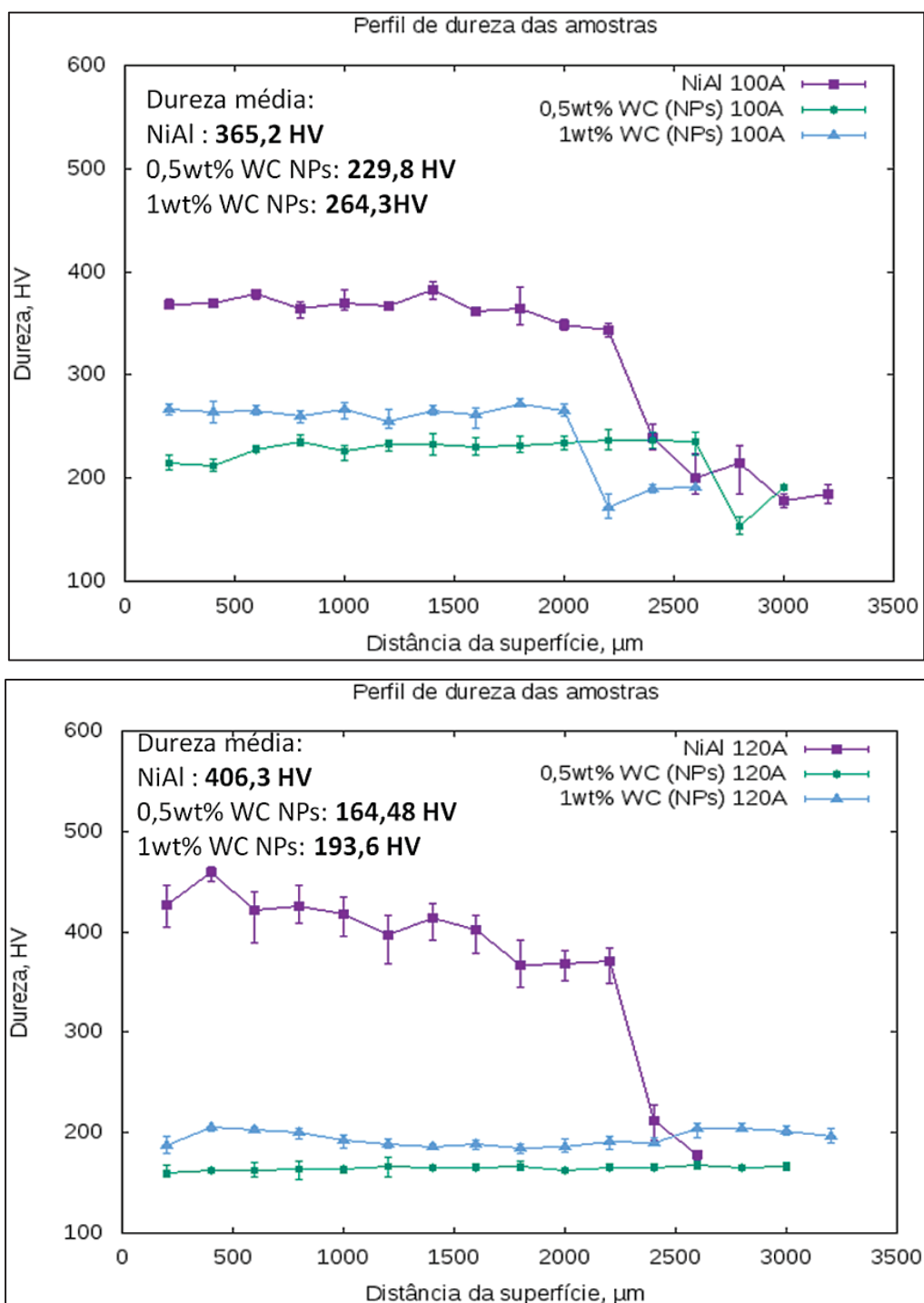
a 464,3 HV (~ 14 %). O incremento na dureza com a adição de maior quantidade de partículas pode ser associado ao refino da estrutura.

Variações na microestrutura são acompanhadas por variações na microdureza como já reportado por Brunetti (2012). Uma maior interação com o substrato provoca um aumento na dureza dos revestimentos intermetálicos. Este aumento é mais significativo quando se adicionam micropartículas de WC-Co, figura 41. O incremento na dureza pode ser atribuído aos elementos em solução sólida que levam à formação de imperfeições cristalina na estrutura ordenada do intermetálico. Defeitos pontuais são conhecidos por ter um forte impacto na dureza do composto intermetálico (PIKE *et al.*, 1997). Munroe *et al.* (2002) reportou um aumento progressivo na dureza do intermetálico NiAl com o incremento do teor de Fe, o qual é atribuído aos efeitos do endurecimento por solução sólida. No mesmo trabalho, a dureza resultou ainda maior conforme o intermetálico ficava mais longe da estequiometria. Brunetti (2012) também reportou aumento da dureza com o incremento na diluição com o substrato AISI 304, de revestimentos de matriz intermetálica NiAl.

O mesmo incremento na dureza foi medido após processamento com corrente maior, entretanto significativas alterações nas microestruturas foram observadas. O aumento da corrente de deposição gera uma maior interação com o substrato e em consequência maior teor de elementos de liga nos revestimentos, dando origem à microestrutura com morfologia observada na Figura 39 para os revestimentos depositados com 120 A. O diagrama ternário Fe-Ni-Al, figura 33, sugere que ligas em Fe exibem estruturas mais complexas com possibilidade de transformações no estado sólido. Entretanto, a interação com o substrato de aço inoxidável 304 facilita que outros elementos sejam incorporados na poça de fusão, que impactam na formação da microestrutura.

Em contraste, os revestimentos processados com misturas de pós contendo nanopartículas de WC (ou WC (NPs)), exibem uma queda significativa de dureza em relação aos revestimentos processados com as misturas de pós de Ni e Al (sem reforço), Figura 42. O valor da dureza média baixou de 365,2 para 229,8 HV (queda de 37 %) com adição de 0,5wt% de WC (NPs); e para 264,3 HV (queda de 28 %) com a adição de 1wt%. Este resultado é consistente com a formação predominante da fase austenítica, seguindo comportamento observado em revestimentos de superligas (RAMOS, 2003; YAEDU e D'OLIVEIRA, 2005).

Figura 42 - Perfil de microdureza dos revestimentos reforçados com WC (NPs) para as correntes de deposição 100 A e 120 A (como depositadas).



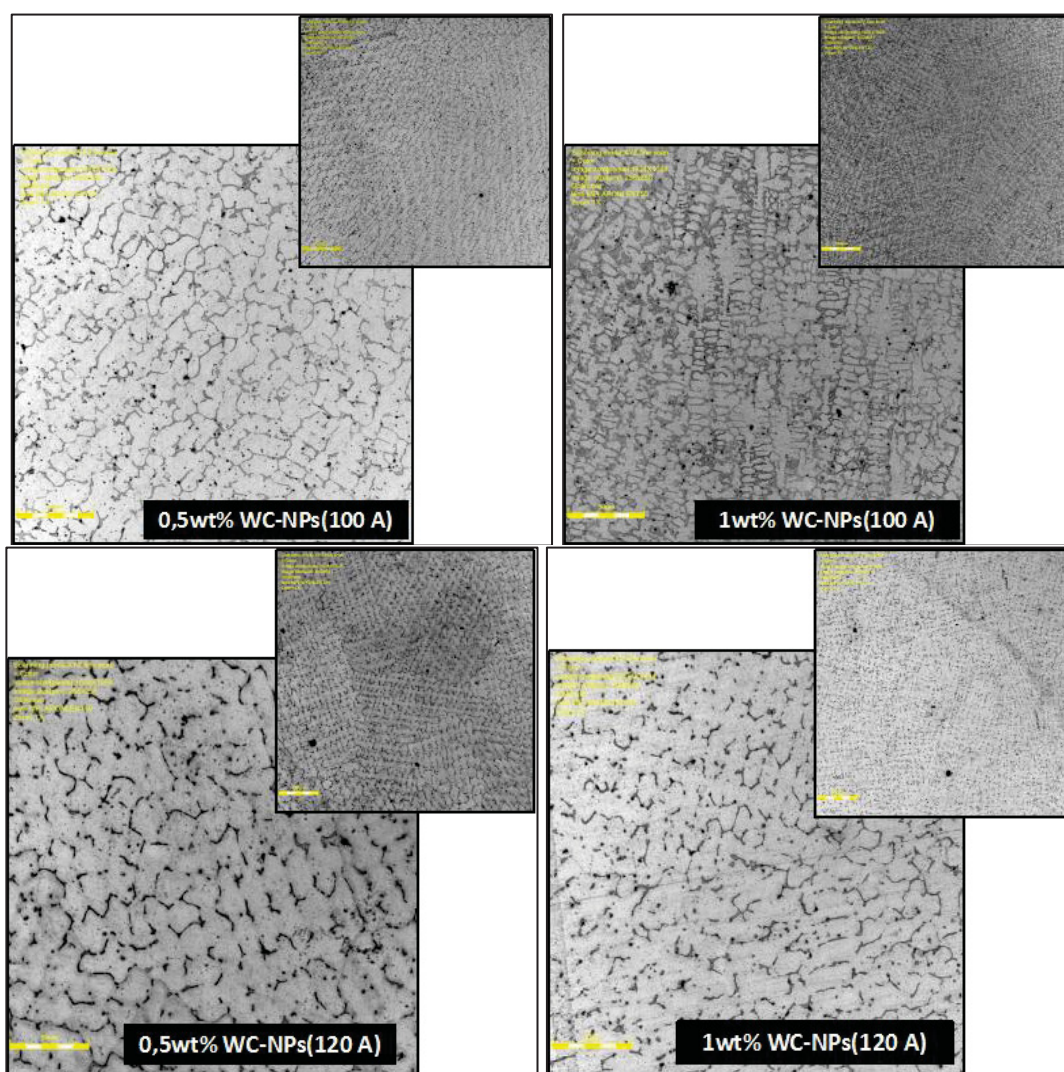
Fonte: O autor (2019)

A maior interação com o substrato, decorrente de um aumento na corrente de deposição (120 A), resulta em quedas da dureza média ainda mais acentuadas, tendo-se medido valores similares a dureza do substrato de aço inoxidável AISI 304 para 164,4 HV (queda de 60 %) com adição de 0,5wt% de WC (NPs) e para 193,6

HV (redução de 52 %) com adição de 1wt% de WC (NPs). Este comportamento é consequência das fases que predominam nos revestimentos (Ni_3Al e FeNi). É interessante destacar que a dureza dos revestimentos depositados com 120 A sempre esteve no mesmo patamar do substrato (150-200HV), o qual suporta a hipótese da não formação da fase ordenada $\beta\text{-NiAl}$ devido a perda de Alumínio durante a deposição.

A microestrutura dos revestimentos processados com misturas de pós de Ni e Al contendo WC (NPs) corrobora os dados de dureza, exibindo uma estrutura dendrítica austenítica independente da corrente e quantidade de nanopartículas na mistura (0,5wt% WC-NPs e 1wt% WC-NPs), Figura 43.

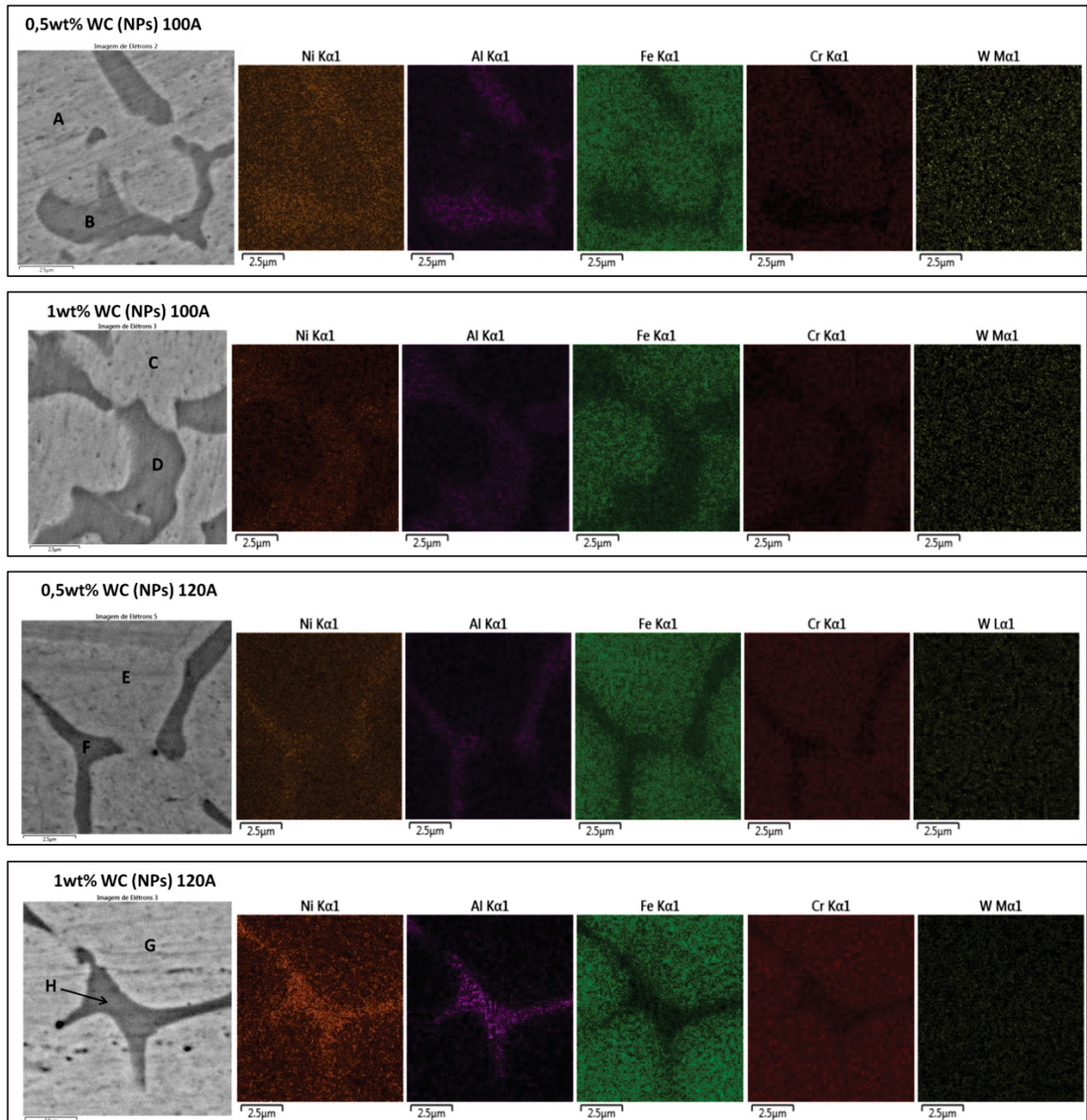
Figura 43 - Microestrutura dos revestimentos com reforço de 0,5wt% e 1wt% de WC (NPs) para as correntes de deposição de 100 A e 120 A.



Fonte: O autor (2019)

Este resultado reforça a hipótese apresentada anteriormente de que durante a deposição as nanopartículas formam um filme que aprisiona os grãos de Ni impedindo a síntese do alumineto. Nesta estrutura os aluminetos se concentram na região interdendrítica como apontam os mapas de composição (Figura 44 e Tabela 17).

Figura 44 - Mapas de Composição química dos revestimentos reforçados com WC (NPs).



Fonte: O autor (2019)

Tabela 17 - EDS pontual (10 μm) de diferentes regiões dos revestimentos reforçados com Nanopartículas (at%).

Revestimento	Região	Ni	Al	Fe	Cr	W
0,5wt% WC(NPs) 100 A	A	43,42	12,17	34,94	9,36	0,11
	B	44,81	23,88	23,74	7,43	0,13
1 wt% WC(NPs) 100 A	C	33,58	13,11	41,76	11,33	0,22
	D	40,01	24,31	27,38	8,06	0,23
0,5wt% WC(NPs) 120 A	E	35,71	9,60	42,73	11,81	0,15
	F	45,21	27,34	21,67	5,65	0,13
1 wt% WC(NPs) 120 A	G	36,80	11,96	38,77	12,15	0,32
	H	44,03	24,65	24,00	7,01	0,31

Fonte: O autor (2019)

5.4. ENSAIOS EM ALTA TEMPERATURA

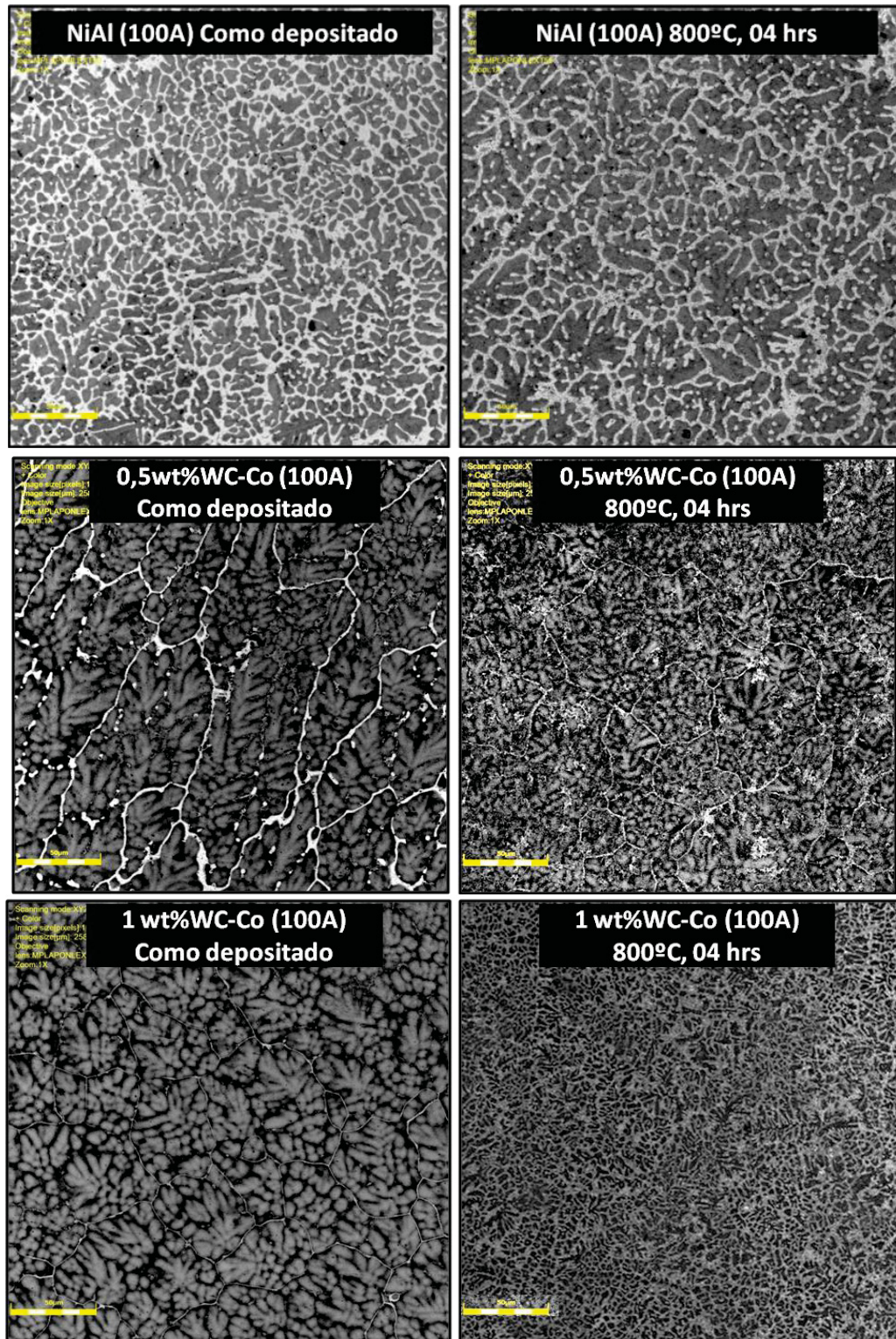
Com o intuito de realizar uma análise preliminar sobre os efeitos da adição de micropartículas de WC-Co na oxidação e estabilidade em alta temperatura, os revestimentos foram expostos a oxidação isotérmica em um forno mufla, a 800 °C por 04 horas e a ensaios de Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA). Os revestimentos com adição de WC (NPs) foram descartados em este experimento por terem desenvolvido principalmente a fase FeNi e não a fase NiAl.

A figura 45 mostra o efeito da temperatura na microestrutura dos revestimentos (sem e com adição de micropartículas, depositados com 100 A). O revestimento sem adição de micropartículas apresentou poucas mudanças na morfologia da microestrutura, sendo isto um indicativo da boa estabilidade em alta temperatura reportada por diversos autores. Entretanto, os revestimentos com 0,5wt% e 1wt% de micropartículas apresentam uma mudança na morfologia da microestrutura, a qual é mais evidente no revestimento com maior adição (1wt%). Estes revestimentos apresentaram um aparente refino da estrutura com uma redução da espessura do contorno de grão e uma aparente mudança no tamanho das dendritas. Em todos os revestimentos depositados a 100 A, a dureza apresentou decréscimo, sendo esta queda de aproximadamente 5 %, 12 % e 25 % para o revestimento com 0wt%, 0,5wt% e 1wt% WC-Co (MPs), respectivamente (figura 46).

Pode-se destacar que os perfis de microdureza apresentaram maior uniformidade após a exposição à alta temperatura, o que pode ser um indicativo da

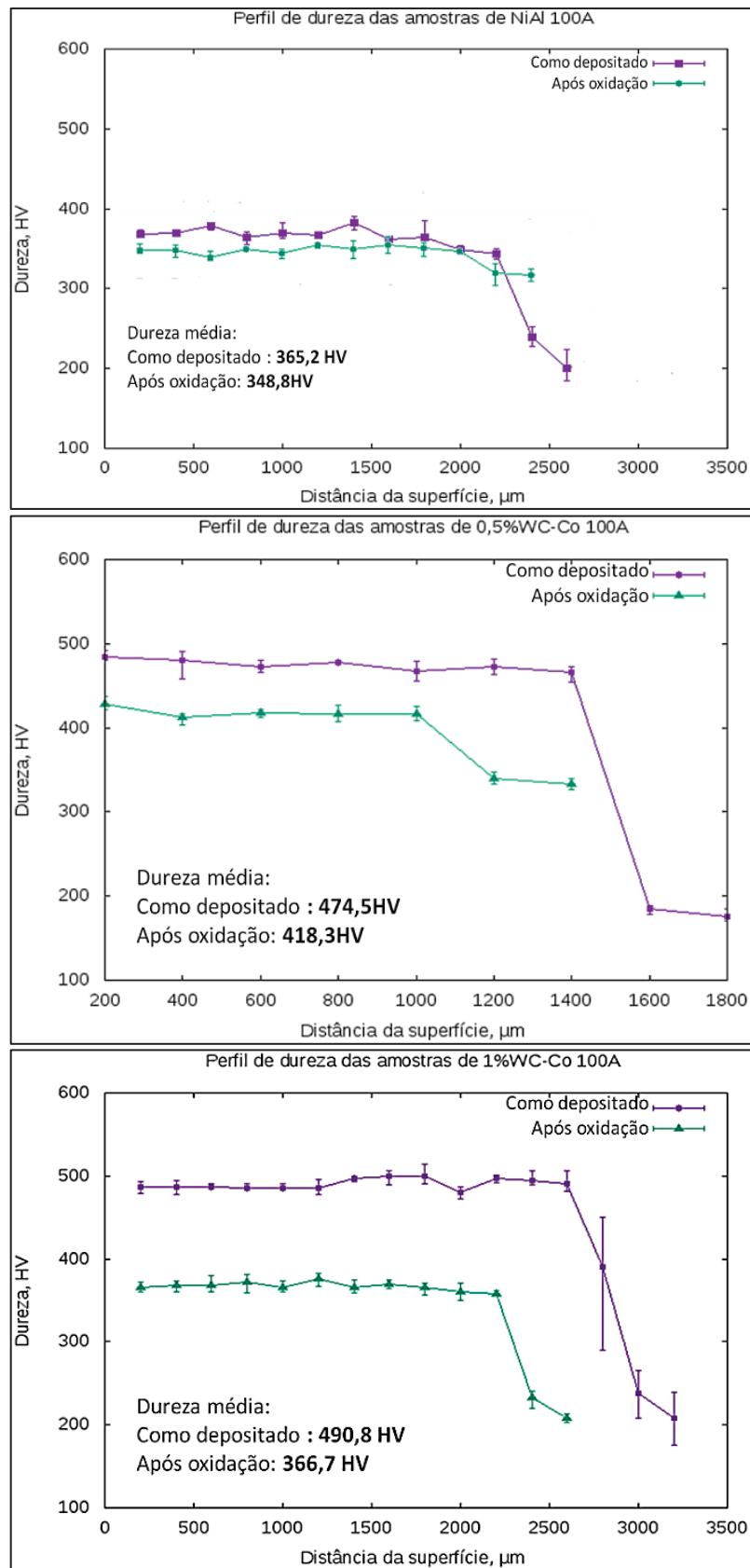
homogeneização das fases presentes nos revestimentos como resultado de processos de difusão (figura 46 e figura 48).

Figura 45. Microestrutura dos revestimentos depositados com 100 A, na condição como depositados e após exposição em alta temperatura.



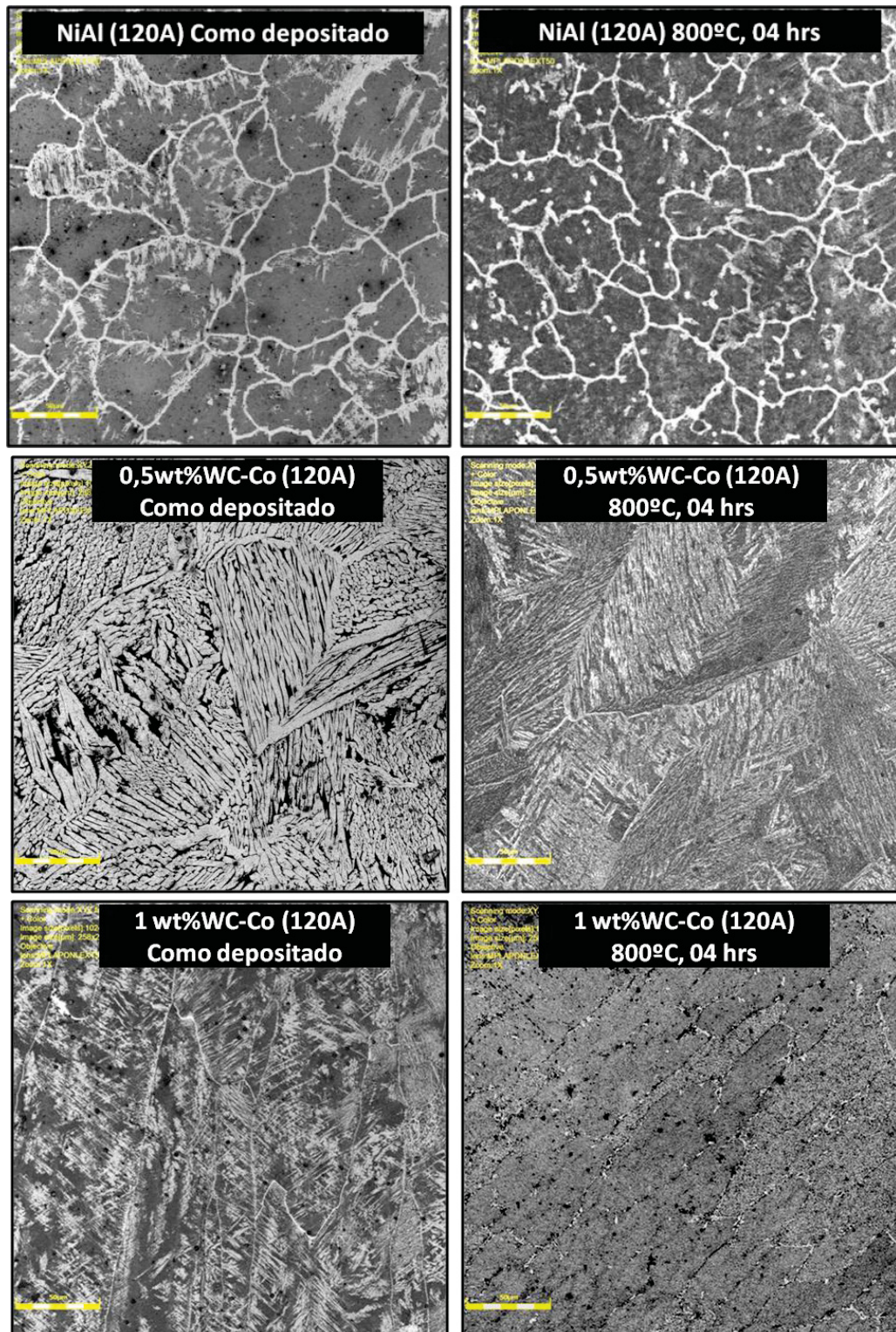
Fonte: O autor (2019)

Figura 46. Perfil de microdureza dos revestimentos depositados com 100 A, na condição como depositados e após exposição em alta temperatura.



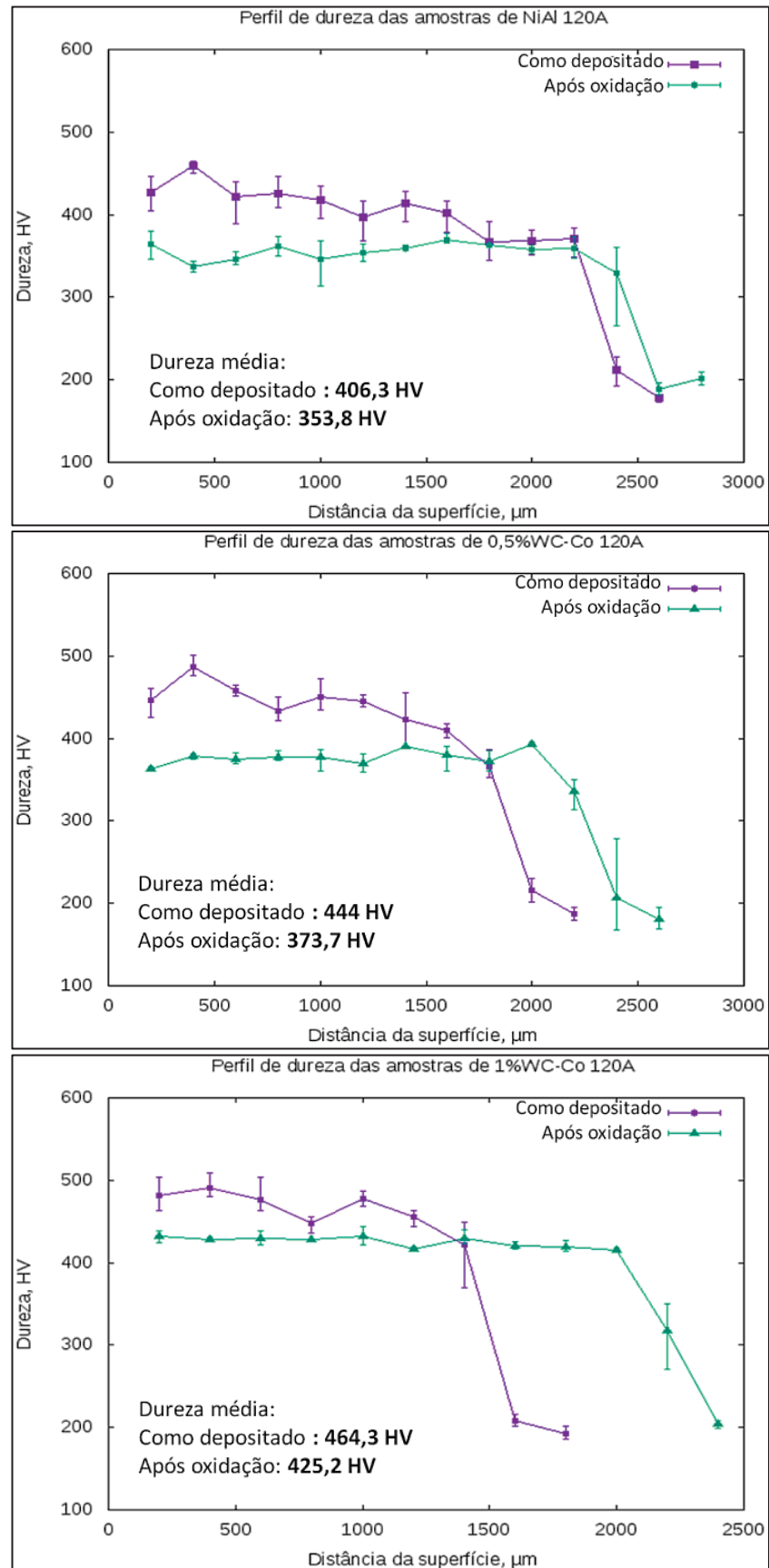
Fonte: O autor (2019)

Figura 47. Microestrutura dos revestimentos depositados com 120 A, na condição como depositados e após exposição em alta temperatura.



Fonte: O autor (2019)

Figura 48. Perfil de microdureza dos revestimentos depositados com 120 A, na condição como depositados e após exposição em alta temperatura.



Fonte: O autor (2019)

A microestrutura do revestimento depositado com 120 A sem adição de micropartículas tem a presença de partículas ricas em elementos do substrato (Fe e Cr) após a exposição em alta temperatura (figura 47). Os revestimentos com adição de 0,5wt% e 1wt% de micropartículas de WC-Co, apresentaram diferenças significativas ao ser submetidos a alta temperatura. Em ambos os casos, a espessura das estruturas aciculares diminui e chega a desaparecer no revestimento com 1wt% WC-Co, deixando o grão sem a presença visível da morfologia acicular. Estas alterações sugerem que ocorreram transformações no estado sólido com reprecipitação de fases, com maior refino da fase acicular no caso de revestimentos com 0,5wt%WC-Co. A dureza também apresentou decréscimo nos revestimentos depositados com 120 A, após a exposição em alta temperatura. Esta queda foi de 13 %, 15 % e 9 % com a adição de 0wt%, 0,5wt% e 1wt% respectivamente, como mostra a figura 48. A queda da dureza após a exposição em alta temperatura já foi reportada pelos autores. No caso dos revestimentos de NiAl Benegra (2010) atribuiu a queda da dureza na liga NiCrAlC a aparição e evolução de vários tipos de precipitados e a sua evolução com o aumento na temperatura e no tempo de exposição. Brunetti (2012) apresentou diminuição na dureza dos revestimentos, após exposição em alta temperatura (710 °C) de revestimentos NiAl sobre substratos de aço AISI 304. Este comportamento foi atribuído a uma possível alteração na configuração de imperfeições como vacâncias, anti-sítios e a inclusão de átomos de Fe, devido a mecanismos de difusão. Entretanto, para os revestimentos processados com misturas de pós contendo partículas de WC-Co análises mais detalhadas são necessárias para melhor entendimento do comportamento destes revestimentos.

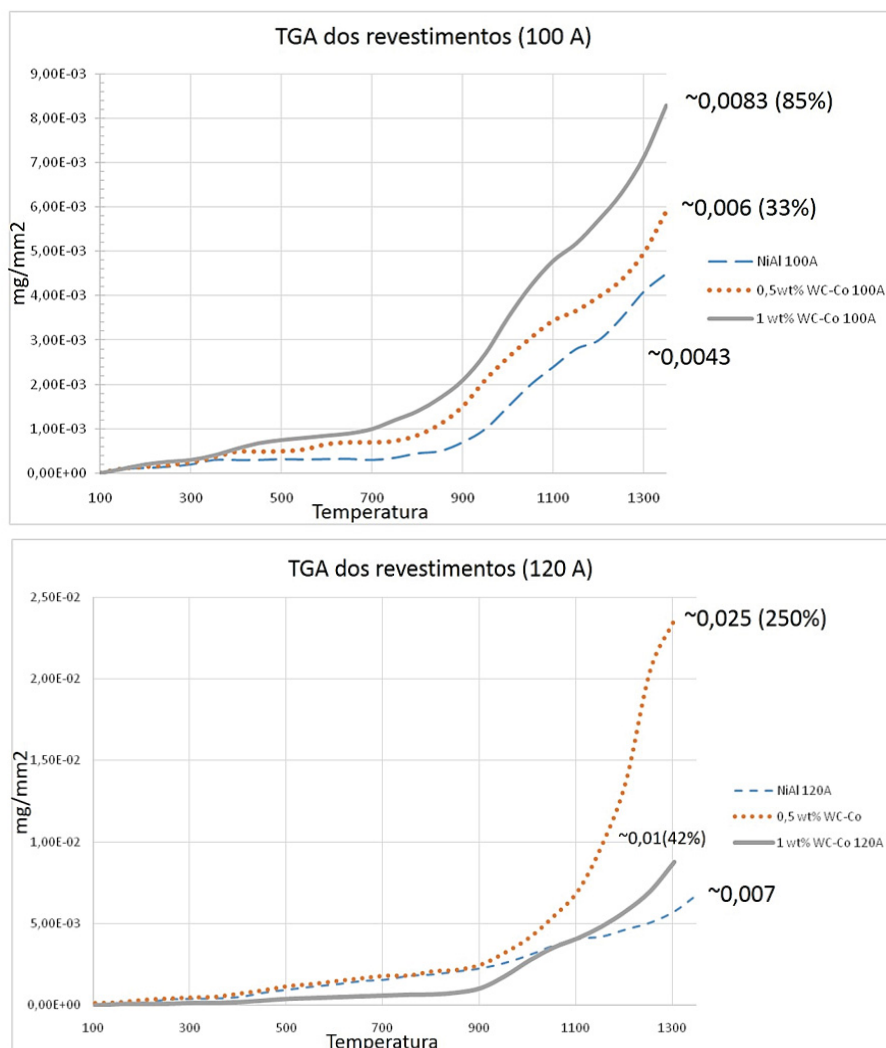
A figura 49 mostra o resultado da Análise Termogravimétrica (TGA) dos revestimentos com adição de WC-Co (MPs). Observa-se que para a corrente de deposição de 100 A, o revestimento sem adição de WC-Co (MPs) apresentou o menor ganho de massa (Al_2O_3) por unidade de área, em todas as temperaturas na faixa de 100 °C ~ 1350 °C. Os revestimentos com 0,5wt% e 1wt% de WC-Co (MPs) apresentaram maiores ganhos de massa, sendo este último o que foi mais afetado pela oxidação. Observa-se um incremento na taxa de oxidação de todos os revestimentos a entre 700 °C e 900 °C e depois uma redução entre 950 °C e 1200 °C aproximadamente. Grabke (1999) reportou resultados similares ao estudar a

formação e crescimento de Al_2O_3 na fase β -NiAl por termogravimetria na faixa de 700 °C até 1400 °C, observando um aumento da taxa de oxidação entre 875 °C e 925 °C, associado à formação inicial da fase γ - Al_2O_3 que posteriormente transforma-se em θ - Al_2O_3 . No mesmo trabalho também se reporta uma diminuição da taxa de oxidação entre 950 °C e 1050 °C que está associado à transformação de θ - Al_2O_3 para a fase estável α - Al_2O_3 . Extrapolando estes resultados para o presente trabalho entende-se a variação de comportamento pela transformação de fase da alumina que em temperaturas mais elevadas forma a fase α - Al_2O_3 , mais densa e de maior estabilidade com menor taxa de crescimento.

Na temperatura de 1350 °C o revestimento sem adição de micropartículas apresentou um ganho de massa de 0,0043 mg/mm². Para essa mesma temperatura, o revestimento com 0,5wt% e 1wt% WC-Co apresentaram ganho de massa 33% e 85% maior respectivamente. Resultados que sugerem que a adição de WC-Co MPs apesar de melhorar a dureza pode comprometer a resistência a oxidação dos revestimentos depositados.

Um aumento na intensidade de corrente para 120 A, que disponibiliza maior energia para fusão das partículas, mostra que o revestimento NiAl sem adição de partículas e com 0,5wt% WC-Co (MPs) tiveram um ganho de massa por oxidação similar até 900 °C, enquanto o revestimento com 1wt% WC-Co (MPs) apresentou o menor ganho de massa para essa mesma faixa de temperaturas. Ainda desta temperatura o revestimento com 0,5wt% WC-Co (MPs) perde a estabilidade. Para a temperatura de 1350 °C, se mantém o comportamento observado anteriormente com o revestimento sem adição de WC-Co (MPs) exibindo o menor ganho de massa, com 0,007 mg/mm², enquanto os revestimentos com 0,5wt% e 1wt% WC-Co (MPs) apresentaram incrementos de 250 % e 42 % respectivamente.

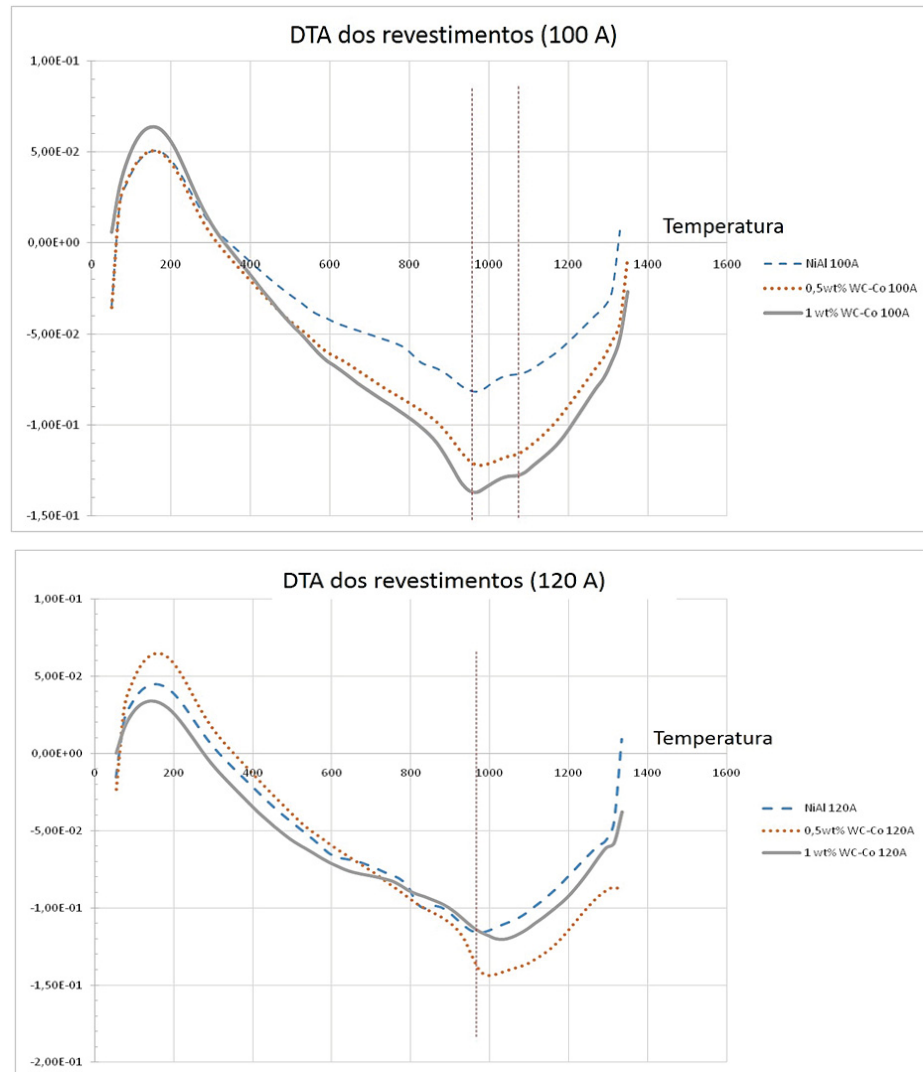
Figura 49. Análise Termogravimétrica (TGA) dos revestimentos.



Fonte: O Autor (2019)

A estabilidade em temperatura foi avaliada por análise Térmica Diferencial (DTA) dos revestimentos, figura 50. Os revestimentos depositados com 100 Os resultados sugerem que ocorre uma reação exotérmica em 950 °C aproximadamente, que aumenta com o teor de WC-Co (MPs). Os revestimentos depositados com 120 A apresentaram o maior pico exotérmico em temperaturas maiores aos 980 °C. Neste revestimento o teor de MPs adicionado tem menor influencia, embora se destaque o revestimento com 0,5wt WC-Co (MPs) É necessário realizar testes mais aprofundados para entender o que representam os picos exotérmicos apresentados.

Figura 50. Análise Térmica Diferencial (DTA) dos revestimentos.



Fonte: O Autor (2019)

6. CONCLUSÕES

Nas condições utilizadas nesta pesquisa do efeito da adição de micro (WC-Co) e nano (WC) partículas em misturas de pós de Ni e Al para processamento de revestimentos *in-situ* a través do PTA, é possível concluir que:

- A síntese do alumineto β -NiAl ocorre durante a deposição, resultando em um incremento na dureza dos revestimentos com o aumento da corrente de deposição utilizada associado a uma maior presença de defeitos cristalinos pontuais resultantes de uma maior interação com os elementos do substrato.
- A adição de micropartículas de WC-Co não compromete a síntese do alumineto β -NiAl e promove uma maior interação com o substrato. As alterações na microestrutura podem ser associadas ao incremento da dureza dos revestimentos em relação aos revestimentos sem adição de partículas.
- Processo de misturas de Ni e Al contendo nanopartículas de WC carregadas pelos pós de Ni, resultou em um comprometimento da síntese do composto β -NiAl. A menor interação entre o Ni e o Al no arco, favoreceu a perda de Al e uma maior interação do Ni com a poça de fusão levando a formação da fase austenítica γ -FeNi, com conseqüente perda de dureza do revestimento.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Dado que no presente trabalho a síntese da fase β -NiAl foi interrompida, se sugere fazer os ensaios usando ligas sintetizadas, onde o alumineto NiAl já foi produzido e pulverizado. Desta forma pode ser observado o efeito da adição das nanopartículas sem risco de afetar a formação desta fase.

Sugere-se realizar a deposição em ambiente controlado dos pós de Ni (com as nanopartículas aderidas) e Al, para observar se a oxidação do alumínio é reduzida e as perdas são minimizadas de modo que possa ser reforçada a hipótese da perda de alumínio por oxidação e vaporização no arco do PTA, devido à presença de nanopartículas de WC.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, V. B. *et al.* Evaluation of Ni–Al coatings processed by plasma transferred arc. **Surface Engineering**, v. 27, n. 4, p. 266-271, 2011. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/026708410X12550773057866>. Acesso em: 17 out. 2018.

ANTOSZCZYSZYN, T. J. **Revestimento de liga de níquel inconel 625 por plasma com arco transferido (PTA) sobre aços API 5L X70 e AISI 316L**. 2014. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, 2014. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/37376>. Acesso em: 23 jul. 2018.

BENEA L. *et al.* Fretting and wear behaviors of ni/nano-wc composite coatings in dry and wet conditions. **Materials and Design**, v. 65, p. 550-558, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306914007523>. Acesso em: 17 set. 2018.

BRUNETTI C. **Intermetálicos Ni-Al processados in-situ por plasma arco transferido: efeito da diluição nas propriedades mecânicas e no comportamento tribológico**. 2012. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012. Disponível em: <http://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/29346>. Acesso em: 1 jul. 2017.

KATSICH, C.; BADISCH, E. Effect of carbide degradation in a Ni-based hardfacing under abrasive and combined impact/abrasive conditions. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 6, p. 1062-1068, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897211007560>. Acesso em: 23 ago. 2018.

COTTON, J. D.; NOEBE, R. D.; KAUFMAN, M. J. Ternary alloying effects in polycrystalline {beta}-NiAl. **International Symposium on Structural Intermetallics. Los Alamos National Laboratory**, p. 1.-16, 1993.

DEEVI, S. C.; SIKKA, V. K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. **Intermetallics**, v. 4, n. 5, p. 357-37, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979595000569>. Acesso em: 18 set. 2018.

DEUIS, R. L.; YELLUP, J. M.; SUBRAMANIAN, C. Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing. **Composites science and technology**, v. 58, n. 2, p. 299-309, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353897001310>. Acesso em: 23 jul. 2018.

FLEMINGS, Merton C. Solidification processing. **Metallurgical transactions**, 1974, v. 5, n. 10, p. 2121-2134, 1974. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02643923>. Acesso em: 20 jul. 2019.

GEDDES B.; LEON H.; HUANG X. **Superalloys Alloying and Performance**. Ohio: ASM International, 2010.

GRABKE H.J. Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics*. v. 7, p. 1153-1158, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979599000370>. Acesso em: 01 ago. 2019.

GERMAN, R. M.; IACOCCA, R. G. Powder metallurgy processing. In Stoloff N.S., Sikka V. K. (Eds.) **Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds**. New York: Chapman & Hall, p. 605-654, 1996.

HE, F. Ceramic nanoparticles in metal matrix composites. **Ceramic Nanocomposites**. Woodhead Publishing, 2013. p. 185-207. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857093387500066>. Acesso em: 20 jul. 2019.

HE, L. *et al.* Tribological properties of WC and CeO₂ particles reinforced in-situ synthesized NiAl matrix composite coatings at elevated temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 244, p. 123-130, 2014. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4613-1215-4_15. Acesso em: 15 jul. 2018.

HANGEN, U. D.; SAUTHOFF, G. The effect of martensite formation on the mechanical behaviour of NiAl. **Intermetallics**, v. 7, n. 3-4, p. 501-510, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979598001010>. Acesso em: 20 jul. 2019.

JOHNSON, B. J.; KENNEDY, F. E.; BAKER, I. Dry sliding wear of NiAl. **Wear**, v. 192, n. 1-2, p. 241-247, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043164895067353>. Acesso em: 10 set. 2018.

KINA Y. A. *et al.* Microstructure and intergranular corrosion resistance evaluation of AISI 304 steel for high temperature service. **Materials Characterization**, v. 59, p. 651-655, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580307001337>. Acesso em 24 out. 2019.

MA, Chao, *et al.* Nanoparticle-induced unusual melting and solidification behaviours of metals. **Nature communications**, v. 8, p. 1-7, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms14178>. Acesso em 10 set. 2018.

MEETHAM, G. W.; VAN DE VOORDE, M. H. **Materials for high temperature engineering applications**. Berlin: Springer, 2000.

MEHRIZI, M. Z. *et al.* Reaction pathway of NiAl/WC nanocomposite synthesized from mechanical activated NiAlWC powder system. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 11833-11837, 2019. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884219306017>. Acesso em: 25 jun. 2019.

MIRACLE, D. B., DAROLIA, R. NiAl and its Alloys. In J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (Eds.). **Intermetallic Compounds: Structural Applications of Intermetallic Compounds**, v. 3. Inglaterra: Wiley, 2000. p. 55-74.

MIRACLE, D. B., MENDIRATTA, M. G. Intermetallic Composites In J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (Eds.). **Intermetallic Compounds: Structural Applications of Intermetallic Compounds**, v. 3. Inglaterra: Wiley, 2000. p. 293-307.

MOLINA, C. J. **Efecto de la adición de nanopartículas de carburo de tungsteno en la microestructura y resistencia al desgaste de un recubrimiento base níquel obtenido mediante el proceso de plasma transferido por arco (PTA)**. 2016. 101f. Dissertação (Maestría em Tecnología de Soldadura Industrial) – División de Estudios de Posgrado, Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, Coahuila. 2016. Disponível em: <https://comimsa.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1022/29>. Acesso em: 10 jul. 2018.

MUNROE, P. R., et al. Microstructure, mechanical properties and wear of Ni–Al–Fe alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 325, n. 1-2, p. 1-8, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509301014034>. Acesso em: 10 set. 2018.

NOEBE R.D., BOWMAN R.R., NATHAL M.V. The Physical and Mechanical Metallurgy of NiAl. In Stoloff N.S., Sikka V. K. (Eds.) **Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds**. New York: Chapman & Hall, 1996. p. 212-296.

OKPALA, C. C. The benefits and applications of nanocomposites. **Int. J. Adv. Eng. Tech**, v. 12, p. 18, 2014. Disponível em: <https://www.technicaljournalonline.com/ijeat/VOL%20V/IJAET%20VOL%20V%20ISUE%20IV%20%20OCTBER%20DECEMBER%202014/Vol%20V%20Issue%20IV%20Article%203.pdf>. Acesso em 20 jul. 2019.

OZDEMIR O., ZEYTIN S., BINDAL C. Characterization of NiAl with cobalt produced by combustion synthesis. **Alloys and Compounds**. v. 508, p. 216-221, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881002058X>. Acesso em: 24 out. 2019.

PIKE, L. M.; CHANG, Y. A.; LIU, C. T. Solid-solution hardening and softening by Fe additions to NiAl. **Intermetallics**, v. 5, n. 8, p. 601-608, 1997. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096697959700040X>. Acesso em: 10 jul. 2018.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. 2. ed. London: Chapman and Hall. 1992.

RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V. G. **Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys**, the Institute of Metals. 1988.

SINGH, Harjinder; PANDEY, O. P. Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 6703-6706, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213001430>. Acesso em: 27 jul. 2018.

SWALIN A.R. **Thermodynamics of Solids**. Minnesota, Jhon Wiley & Sons, Inc. 1961.

TIEN J. K.; CAULFIELD, T. **Superalloys, Supercomposites and Superceramics**. London. AcademicPress, Inc., 1989.

TIGRINHO, João Junior. **Superfícies enriquecidas por carbonetos de tungstênio depositados a plasma por arco transferido**. 2005. 75 f. Dissertacao (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/4389>. Acesso em: 25 jul. 2018.

VEDULA, K. et al. **Alloys Based on NiAl for High Temperature Applications**. Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston, Massachusetts, p. 26-30, 1984.

YAEDU, A. E.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Cobalt based alloy PTA hardfacing on different substrate steels. **Materials Science and Technology**, v. 21, n. 4, p. 459-466, 2005. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/174328413X13789824293380>. Acesso em: 10 jul. 2018.

YAMAGUCHI M., SHIRAI Y. Defect structures. In Stoloff N.S., Sikka V. K. (Eds.) **Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds**. New York: Chapman & Hall, 1996. p. 3-27.

YAN, K; GUO H.; GONGS. High-temperature oxidation behavior of b-NiAl with various reactive element dopants in dry and humid atmospheres. **Corrosion Science**, v. 83.p. 335-342, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X14001036>. Acesso em 10 jul. 2018.

YOKOYAMA, T, *et al.* Basic properties and measuring methods of nanoparticles. **Nanoparticle technology handbook**. Elsevier, p. 3-48. 2008.

YUAN, J., *et al.* In-situ synthesis of NiAl/WC composites by thermal explosion reaction. **Ceramics International**, v. 42, n. 9, p. 10992-10996, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216303820>. Acesso em: 23 jul. 2018.

YUAN, J. *et al.* Microstructure and tribological behavior of NiAl/WC composites fabricated by thermal explosion reaction at 800° C. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 693, p. 70-75, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881632758X>. Acesso em: 23 jul. 2018.

ZARBIN, A. JG. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469 - 1479, 2007. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No6_1469_15-S07432.pdf. Acesso em: 20 jul.2019.

ZHU, S., et al. Tribological behavior of NiAl matrix composites with addition of oxides at high temperatures. **Wear**, v. 274, p. 423-434, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164811006223>. Acesso em: 23 jul. 2018.

ZHU, Y. C., et al. Deposition and characterization of nanostructured WC–Co coating. **Ceramics International**, v. 27, n. 6, p. 669-674, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884201000165>. Acesso em: 23 jul. 2018.